Jahrgang V
1927

Heft 1/6
Seite 1—84

MIKROCHEMIE

Zeitschrift für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik

Redaktion:
Priv.-Doz. Dr. Rob. Strebinger.

Eigentümer und Herausgeber:
Ing. J. Hellmann.

Redaktion: Wien, XIX./2 Eroicagasse 19.
Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. AMBRONN (Jena), Professor J. C. BOCK (Milwaukee, U. S. A.), Professor E. M. CHAMOT (Ithaca, U. S. A.), Professor H. CRANNER † (Aas, Norwegen), Dr. O. DAFERT (Wien), Professor G. DENIGÈS (Bordeaux), Professor A. ECKERT (Teltschen-Liebwert), Professor F. EHRENHAFT (Wien), Professor F. EMICH (Graz), Dr. F. FEIGL (Wien), Professor E. FREUND (Wien), Professor R. GRENGG (Wien), Professor W. HABERFELD (Sao Paolo, Brasilien), Dr. K. HOROVITZ (Torronto), Professor H. KASERER (Wien), Dr. J. KISSER (Wien), Professor G. KLEIN (Wien), Professor Dr. P. D. C. KLEY (Delft, Holland), Professor L. KOFLER (Innsbruck), Dr. J. M. KOLTHOFF (Utrecht, Holland), Professor H. LIEB (Graz), Dr. G. LUNDE (Oslo, Norge), Professor R. MARESCH (Wien), Dozent A. MAYRHOFER (Wien), Professor H. MOLISCH (Wien), Professor L. MOSER (Wien), Professor F. PANETH (Berlin), Professor J. K. PARNAS (Lemberg), Dozent V. PATZELT (Wien), Professor W. PAULI (Wien), Dozent Dr. H. PETTERSSON (Göteborg, Schweden), Professor E. PHILIPPI (Graz), Professor P. E. PICK (Wien), Professor F. PREGL (Graz), Professor E. PRIBRAM (Wien), Professor E. H. RIESENFELD (Berlin), Professor O. RICHTER (Brünn), Professor L. ROSENTHALER (Bern), Dozent P. SAXL (Wien), Professor H. SIEDENTOPF (Jena), Professor R. WASICKY (Wien), Professor F. ZARIBNICKY (Wien), Professor R. ZSIGMONDY (Göttingen).

Inhalt:

Originalabhandlungen

	Seite
P. A. Thiessen: Richard Zsigmondy — Nobelpreisträger f. Chemie im Jahre 1925	1
P. Schmidt: Die Mikrochemie und Mikrophysik im Dienste der Gewerbehygiene	8
R. Strebinger u. E. Flaschner: Die mikroanalytische Bestimmung des Wismuts	12
Gulbrand Lunde: Eine mikrodokimastische Methode z. Bestimmung geringer Mengen Platin in Gesteinen und Mineralien	16
Erich Herndlhofer: Der histochemische Nachweis des Santonin	21
L. Rosenthaler: Kleine mikrochemische Beiträge	27
Franz Zaribnicky: Mikrochemie in der Veterinärmedizin	28
A. Benedetti-Pichler: Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924 (Schluß)	30
Berichtigungen	81
Bücherschau	82

Mit 2 Illustrationen.

Die Zeitschrift erscheint 1—2mal im Vierteljahre, im Umfange von mindestens 12 Heften
Abonnementspreis für Jahrgang 1927, vollständig: Mk. 16.—, Einzelpreis des Heftes Mk. 1.50

Verlag und Administration W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21.

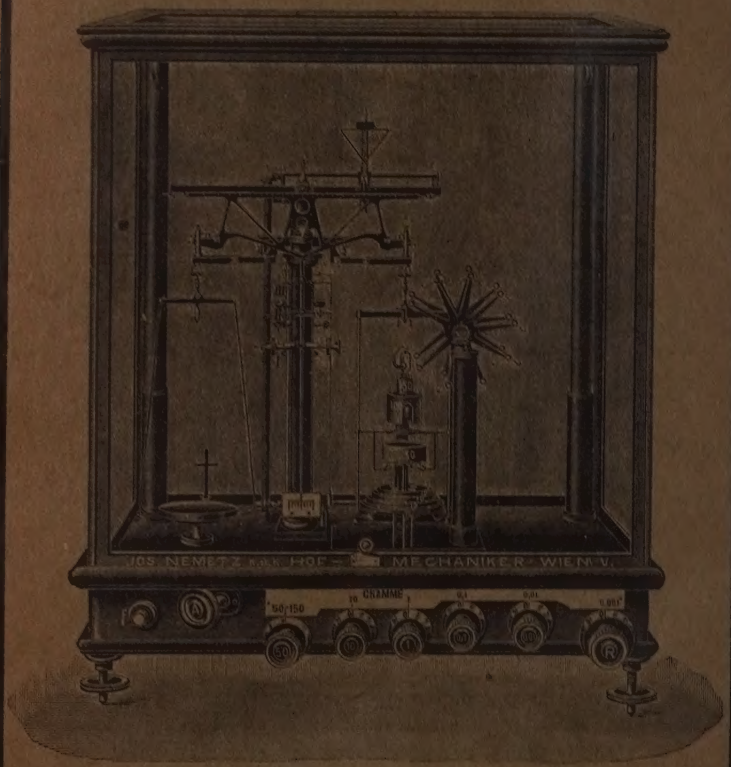
Inhaltsverzeichnis für Jahrgang IV liegt bei.

Alle Bestellungen und Reklamationen von Heften ausschließlich beim Verlag W. MÜLLER, Wien, VII. Stiftgasse 21.

Institut für wissenschaftliche Präzisionsmechanik

Gegründet 1874. **JOS. NEMETZ** Gegründet 1874.

Wien, V./1 Sonnenhofgasse Nr. 4. Tel. 79-1-42.



Mikrochemische Wagen

Präzisionswagen mit automatischer Bruchgramm- u. ganzer Grammauflegung **Patent Nemetz,** Reiterverschiebung und Auflegung **Patent Nemetz.** — Alle Spezialwagen.

Konstruktionsbureau für wissenschaftliche Apparate mit Laboratorium zur Ueberprüfung derselben.

Alle Apparate und Reagenzien für mikrochemische Untersuchungen.

Reagenzien für die Tüpfel- u. Farbreaktionen nach F. Feigl. Indikatoren zur Bestimmung der Wasserstoff-Jonen.

Preisliste 1924 kostenlos.

MIKROCHEMIE

Zeitschrift

für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik

Redaktionelle Leitung:

Dr. Robert Strebinger

Privatdozent an der Technischen Hochschule in Wien.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. AMBRONN (Jena), Professor J. C. BOCK (Milwaukee, U. S. A.), Professor E. M. CHAMOT (Ithaca, U. S. A.), Professor H. CRANNER † (Aas, Norwegen), Dr. O. DAFERT (Wien), Professor G. DENIGÈS (Bordeaux), Professor A. ECKERT (Tetschen-Liebwerd), Professor F. EHRENHAFT (Wien), Professor F. EMICH (Graz), Dozent Dr. F. FEIGL (Wien), Professor E. FREUND (Wien), Professor R. GRENGG (Wien), Professor W. HABERFELD (Sao Paolo, Brasilien), Dr. K. HOROVITZ (Torronto), Professor H. KASERER (Wien), Dr. J. KISSER (Wien), Professor G. KLEIN (Wien), Professor Dr. P. D. C. KLEY (Delft, Holland), Professor L. KOFLER (Innsbruck), Dr. J. M. KOLTHOFF (Utrecht, Holland), Professor H. LIEB (Graz), Dr. G. LUNDE (Oslo, Norge), Professor R. MARESCH (Wien), Dozent A. MAYRHOFER (Wien), Professor H. MOLISCH (Wien), Professor L. MOSER (Wien), Professor F. PANETH (Berlin), Professor J. K. PARNAS (Lemberg), Professor V. PATZELT (Wien), Professor W. PAULI (Wien), Dozent Dr. H. PETTERSSON (Göteborg, Schweden), Prof. E. PHILIPPI (Innsbruck), Professor P. E. PICK (Wien), Professor F. PREGL (Graz), Professor E. PRIBRAM (Wien), Professor E. H. RIESENFELD (Berlin), Professor O. RICHTER (Brünn), Professor L. ROSENTHALER (Bern), Dozent P. SAXL (Wien), Professor H. SIEDENTOPF (Jena), Professor R. WASICKY (Wien), Professor F. ZARIBNICKY (Wien), Professor R. ZSIGMONDY (Göttingen).

V. Band.

Mit 32 Abbildungen.

Wien, 1927.

Eigentümer: Ing. J. Hellmann, Wien, XIX. Eroicagasse 19, und Privatdozent Dr. Robert Strebinger, Wien, IV. Rainergasse 27. — Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21.

Inhaltsverzeichnis.

V. Band, 1927.

A. Originalabhandlungen:

Seite

A. Benedetti-Pichler: Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924 (Schluß) 30

E. Burkser und **S. Rublof:** Zur Frage über den mikrochemischen Nachweis des Rubidiums 137

E. M. Chamot and **C. W. Mason:** Microscopic chemical reactions of the acids of chlorine, bromine and Jodine 85

C. Griebel und **F. Weiß:** Ueber den mikrochemischen Nachweis flüchtiger Aldehyde und Ketone 146

Erich Herndlhofer: Der histochemische Nachweis des Santonin . . . 21

Gulbrand Lunde: Eine mikrodokimastische Methode zur Bestimmung geringer Mengen Platin in Gesteinen und Mineralien 16

Gulbrand Lunde: Mikrodokimastische Methoden 102

A. Meixner und **F. Kröcker:** Erfahrungen der mikroanalytischen Praxis im Fabriksbetriebe 120

L. Rosenthaler: Kleine mikrochemische Beiträge 27

P. Schmidt: Die Mikrochemie und Mikrophysik im Dienste der Gewerbehygiene 8

R. Strebinger und **E. Flaschner:** Die mikroanalytische Bestimmung des Wismuts 12

R. Strebinger und **W. Zins:** Eine neue Mikro-Wismutbestimmung auf gewichtsanalytischem und maßanalytischem Wege 166

P. A. Thiessen: Richard Zsigmondy — Nobelpreisträger für Chemie im Jahre 1925 1

Ernst Tschopp: Eine Mikromethode zur Bestimmung der Chloride in biologischen Flüssigkeiten und Organen 161

Franz Zaribnicky: Mikrochemie in der Veterinärmedizin 28

Berichtigungen 81

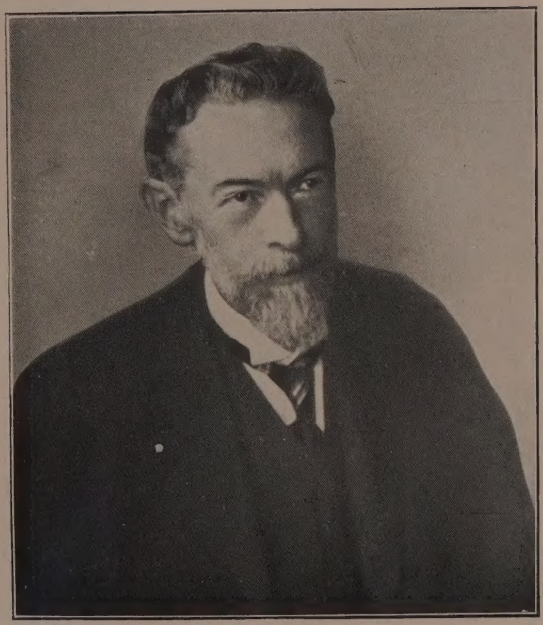
B. Bücherschau:

Seite

F. Emich: Lehrbuch der Mikrochemie. Zweite Auflage. Verlag von J. F. Bergmann, München, 1926 82
Chemiker-Zeitung, Cöthen, Festnummer 83
I. V. Hofmann: Grundzüge der Körperlehre. Verlag von E. Pahl, Dresden 83
Chemiker-Kalender 1927, 48. Jahrgang 84
Finn Kolle: Kvalitativ Farmaceutisk Mikroanalyse, Oslo, 1926 . . . 135
Leitfaden für biochemische Mikromethoden. Im Verlag der Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf G. m. b. H., Berlin 135

C. Referate:

C. Dahl: Jodometrische Bestimmung kleiner Kupfermengen 134
Klaus Hansen: Eine Mikromethode zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure und der milchsauren Salze 134



Richard Zsigmondy.

Originalabhandlungen.

Richard Zsigmondy — Nobelpreisträger für Chemie im Jahre 1925.

Von P. A. Thiessen, Göttingen.

Man darf wohl die qualitative Erkennung und quantitative Bestimmung kleinster Stoffmengen als einen wesentlichen Teil der Mikrochemie ansehen. Es erscheint demnach sehr berechtigt, die Erforschung so kleiner körperlicher Einheiten, wie sie kolloide Teilchen darstellen, sowie die Aufklärung ihres Verhaltens gegeneinander und unter der Wirkung äußerer Einflüsse, auch durchaus als mikrochemische Forschung zu bezeichnen.

Auf diesem Gebiete liegen die klassischen Forschungen von Richard Zsigmondy. Sie sind von so bahnbrechender Bedeutung für die Erkenntnis der Kolloide geworden, daß die Verleihung des Nobelpreises an Zsigmondy niemanden überraschen konnte, der auch nur in irgend einer losen Beziehung zur Kolloidchemie stand.

Zsigmondy gelangte durch eine technische Frage zur Beschäftigung mit kolloidchemischen Problemen. Er brachte für diese Untersuchungen eine ungewöhnlich starke Neigung zum Experimentieren und eine ausgezeichnete, lange geschulte Beobachtungsgabe mit, die ihn das Wesentliche eines Versuchsergebnisses leicht erkennen und die leitende Idee eines Problems stets unbeirrbar verfolgen ließ.

Zsigmondy wurde am 1. April 1865 zu Wien als Sohn des Chirurgen Adolf Zsigmondy geboren, der Primararzt einer großen Wiener Klinik war. Die früh hervortretende Neigung des Knaben zur Beschäftigung mit physikalischen und chemischen Experimenten wurde von seinem Vater sorgfältig gepflegt und nach dessen Tod auch durch seine Mutter verständnisvoll gefördert. Einer Neigung zur Chemie folgend, studierte er dieses Fach an der Technischen Hochschule in Wien und an der Universität München

Nach seiner Promotion 1889 zum Dr. phil. wurde er am Physikalischen Institut der Universität Berlin Privatassistent von

Prof. Kundt. 1893 habilitierte er sich an der Technischen Hochschule zu Graz. 1897 wurde er bei dem bekannten Glaswerk von Schott und Gen. in Jena wissenschaftlicher Mitarbeiter. Das bekannte, besonders homogene „Jenaer Milchglas" beruht auf seiner Erfindung. In den nächsten Jahren, bis 1907, lebte er in Jena als Privatgelehrter und vollbrachte eine Reihe fundamentaler Arbeiten, die großes Aufsehen erregten. Er erhielt daraufhin einen Ruf an die Universität Göttingen und fand dort in dem Institut für anorganische Chemie, dessen Leiter er noch heute ist, eine Stätte für Forschung und Lehre in der Kolloidchemie.

Im Jahre 1898 erschien eine klassische Arbeit über kolloide Zerteilung des Goldes in Wasser. Als Niederschlag zahlreicher Versuche hatte Zsigmondy schließlich eine Methode gefunden, feine Goldzerteilungen mit reproduzierbaren Eigenschaften auf relativ einfache Weise zu gewinnen. Damit war das Material für eine große Zahl fundamentaler Untersuchungen gegeben, für die gerade das Gold aus sehr vielen Gründen besonders geeignet ist. In dieser ersten Arbeit sind bereits eine Fülle von Beobachtungen niedergelegt, die für die Kolloide, insbesondere für kolloide Metalle, späterhin als besonders charakteristisch erkannt wurden. Neben dem Nachweis der metallischen Natur des Goldes in den nach dem Zsigmondyschen Verfahren hergestellten Präparaten wurde die elektrische Ladung der Teilchen, die Koagulation durch Salze, die Unmöglichkeit, den Niederschlag wieder aufzuteilen, u. a. m. erkannt und eingehend beschrieben. An diese Arbeit reihte sich die Untersuchung über den Cassiusschen Goldpurpur, den großen Lehrmeister der Kolloidchemie. Dieser wurde wegen seiner vielen speziellen charakteristischen Eigenschaften früher als chemische Verbindung aufgefaßt. Große Chemiker, u. a. Berzelius, versuchten seine chemische Konstitution aufzuklären, ohne eigentlich zu befriedigenden Resultaten zu gelangen. Da gelang Zsigmondy die Synthese des Goldpurpurs aus kolloidem Gold und kolloider Zinnsäure. Das Präparat wies alle charakteristischen Eigenschaften auf, die der auch sonst bekannte Purpur zeigte. Es war damit ein Resultat erzielt, das weit über den gerade betrachteten Gegenstand hinausging. Denn es war der Beweis erbracht, daß Gemische von Kolloiden chemische Verbindungen vortäuschen können. Dieser Befund hat unverminderte Wichtigkeit bis auf den heutigen Tag behalten, und man kann bei gewissen-

hafter Diskussion vieler Körper, die sich bei kolloider Zerteilung scheinbar als Verbindungen präsentieren, niemals die Möglichkeit außer acht lassen, daß Gemische vorliegen.

In den Jahren, die Zsigmondy als unabhängiger Forscher in Jena zubrachte, gelangte er zu einer besonders folgenreichen Entdeckung. Er fand, daß man bei extremer seitlicher Beleuchtung, die kein Licht unmittelbar in das Auge des Beobachters treten läßt, noch Körper, z. B. Goldteilchen, sichtbar machen kann, die weit unterhalb der Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit liegen. Es handelt sich hier nicht, wie vielfach angenommen zu werden scheint, um eine Verbesserung des gewöhnlichen Mikroskops, sondern um ein gänzlich andersartiges Prinzip. Bereits mit der ersten, sehr primitiven Einrichtung gelang es, in nicht allzu feiner Goldzerteilung die einzelnen Partikeln zu erkennen. Wie wenig derartige Gedankengänge der damals herrschenden Auffassung entsprachen, geht daraus hervor, daß hervorragende Kenner die Möglichkeit einer Sichtbarmachung so kleiner Teilchen rundweg ablehnten. Selbst als Resultate, die mit einem wesentlich vollkommeneren Instrument erhalten waren, einer größeren Versammlung vorgetragen wurden, erkannten nur wenige die Bedeutung des Erreichten; der größte Teil stand den mitgeteilten Beobachtungen mit größtem Mißtrauen gegenüber. In dem wissenschaftlichen Mitarbeiter der Zeiß-Werke in Jena, H. Siedentopf, fand Zsigmondy jedoch einen Mann, der die Richtigkeit seiner Idee sofort erkannte. Bei einer gemeinsamen Arbeit der beiden Forscher entstand dann, auf den ursprünglichen Ideen Zsigmondys fußend, das sogenannte Ultramikroskop, dessen optische Konstruktion durch Siedentopf von Anfang an so vollkommen war, daß sich von vornherein große Leistungsfähigkeit mit besonderer Handlichkeit verband. Später erfolgte durch die Göttinger optische Firma Winkel, einem Vorschlag Zsigmondys folgend, eine weitere Steigerung der Leistungsfähigkeit, indem unter Benutzung von Objektiven hoher numerischer Apertur bei Anwendung von Immersion für die Beleuchtung und Beobachtung der Objekte die Lichtstärke außerordentlich erhöht wurde. Bei Beleuchtung durch Sonnenlicht und beste Dunkeladaption der Augen wurden mit diesem Instrument Goldteilchen von 4×10^{-7} cm Durchmesser noch beobachtet und gezählt.

Der Anblick, der sich im Ultramikroskop bei der Betrachtung

einer kolloiden Lösung, etwa einer Goldzerteilung, bot, war überraschend. Zahllose helleuchtende Teilchen wirbelten in lebhafter Bewegung wie ein Mückenschwarm durcheinander. Niemand, dem es vergönnt ist, an einem guten Präparat dieses Bild zu schauen, kann sich dem Eindruck entziehen, den diese von Molekülen in der Größe oft nicht mehr allzu weit entfernten Teilchen in ihrer Bewegung machen.

Hier war die Molekularbewegung, die von der kinetischen Theorie gefordert wurde, wirklich sichtbar und ihre Gesetzmäßigkeit kontrollierbar. Die Beobachtungen Perrins, des Nobelpreisträgers für Physik 1926, über die Sedimentation in Suspensionen hatten schon eine wertvolle Bestätigung der kinetischen Theorie gegeben. Hier gab jedoch bereits der bloße Augenschein ein vollkommenes Bild der molekularkinetischen Vorgänge, das die von dem Botaniker Brown zuerst beobachtete Oszilation kleiner mikroskopischer Partikeln nur allenfalls andeutungsweise dargeboten hatte. Die quantitative Auswertung des ultramikroskopischen Befundes dieser Bewegung, besonders am kolloiden Golde vorgenommen, geschah vor allem durch The Svedberg, der in diesen Tagen den Nobelpreis für Chemie des Jahres 1926 erhielt. Man ermittelte, wie es auch Perrin getan hatte, bei der Sedimentation die Zahl der in einem Grammolekül vorhandenen Moleküle, die sogenannte Avogadrosche Zahl (zum erstenmal von Loschmidt berechnet), und fand sie in sehr guter Uebereinstimmung mit der von der kinetischen Theorie geforderten.

Nur wer den Kampf kennt, in dem damals die beiden Meinungen über die Struktur der Lösungen und Gase standen, der wird die Bedeutung eines solchen Befundes ermessen. Durch den Augenschein war die Heterogenität der kolloiden Lösungen bewiesen, die Anwendbarkeit der Gesetze der Lösungen auf kolloide Zerteilungen stellte diese prinzipiell den wahren Lösungen gleich, wodurch auch zu den schon vorhandenen Gründen ein besonders schwerwiegender für deren Heterogenität gefügt wurde.

Außer der Bestätigung der kinetischen Theorie war natürlich das Ultramikroskop von größter Bedeutung für die Erkenntnis der Kolloide selbst. An einigen charakteristischen Beispielen konnte der eigenartige Gelatinierungsprozeß gewisser Kolloide, die sogenannte Gelbildung, ultramikroskopisch direkt verfolgt werden.

Außerdem wurde auch auf einfachste Weise eine exakte Größenbestimmung möglich.

Für diese verfügen wir nicht über allzuviele voneinander unabhängige Methoden. Außer der Ultramikroskopie ist hiefür, allerdings nur für kristallisierte Partikeln, die Messung der Röntgeninterferenzen nach der Methode von Debye-Scherrer zu benutzen. Bei gröberen Teilchen kann man die Geschwindigkeit des Absetzens zur Berechnung der Größe benutzen. Setzt man bei diesem Verfahren an Stelle der Schwerkraft sehr starke Zentrifugalkräfte, wie es seit kurzem von The Svedberg durch Anwendung der Ultrazentrifuge geschieht, so kann man es auch für sehr kleine Teilchen anwenden. Zu diesem Verfahren bildet die Filtration durch definierte Ultrafilter abgestufter Porenweite eine äußerst wertvolle Erweiterung.

Hier kommen wir auf ein Gebiet, das aller Voraussicht nach auch die mikrochemische Analyse angeht. Durch Zsigmondy gemeinsam mit Bachmann wurde ein Verfahren angegeben, aus Derivaten der Nitrozellulose Ultrafilter herzustellen mit definierter und abgestufter Porengröße.[1] Diese Filter haben sich in der qualitativen und quantitativen Analyse außerordentlich bewährt, und es erscheint daher äußerst wahrscheinlich, daß sie sich wegen der großen Leistungsfähigkeit beim Gewinnen schleimiger und sehr feinteiliger Niederschläge und der Einfachheit ihrer Handhabung auch für mikroanalytische Zwecke sehr bewähren werden. Diese Filter werden als „Ultrafeinfeinfilter" mit so feinen Poren hergestellt, daß sie sogar Kongorot und Eiweißkörper quantitativ zurückhalten. Durch besondere Vorbehandlung können sie auch widerstandsfähig gemacht werden gegen organische Lösungsmittel und Alkalien mittlerer Konzentration; derartige Ultrafilter kommen als „Cellafilter" in den Handel.[2]

Es ist im Rahmen der vorliegenden Zeitschrift unmöglich, auf die äußerst wichtigen Untersuchungen Zsigmondys an kolloiden Metallen einzugehen. Ebensowenig ist es möglich, hier auf die fundamentalen Untersuchungen am Gel der Kieselsäure einzugehen. Hingewiesen sei nur noch auf die von Zsigmondy besonders geförderte Erkenntnis der Strukturen der Kolloidteilchen.

---

[1] Vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl., Bd. 1, S. 26 ff. und S. 60 ff.

[2] Die verschiedenen genannten Ultrafilter sind zu beziehen durch Dr. Erwin Kratz, Göttingen, Fabrikweg 2.

Zsigmondy glaubte anfangs, ausgehend von seinen Erfahrungen am kolloiden Golde, daß die Kolloidteilchen vorwiegend massiv erfüllte „Primärteilchen" seien. Die Beobachtung des regelmäßigen Wachstums kleiner Teilchen als Keime in übersättigten Lösungen bestärkte ihn wesentlich in dieser Auffassung. So fiel es ihm anfangs nicht leicht, sich auf Grund eigener Untersuchungen und solcher seiner Schüler, insbesondere an kolloiden Oxyden, mit dem sehr häufigen Vorhandensein nicht massiv erfüllter, flockenartig aggregierter Kolloidteilchen abzufinden. Als jedoch die durch ihn und seine Mitarbeiter vorgenommene Fortsetzung und Erweiterung derartiger Untersuchungen, insbesondere die Erfahrungen bei der Peptisation, im Verein mit den Ergebnissen anderer Forscher stets zu derselben Vorstellung von dem Vorhandensein von flockenartig aggregierten Teilchen (Polyone) verschiedenster Größe und Zusammensetzung führten, begann er, das Bild das man sich von den Kolloidteilchen machte, auszubauen und in die Theorie von den „Mizellen" einzufügen.

Auf diese selbst näher einzugehen, erübrigt sich hier, nachdem Zsigmondy selbst in mehreren ausführlichen Abhandlungen seinen experimentell bestens begründeten Standpunkt dargelegt hat.[3]

Im Anschluß an Vorstellungen von Cotton und Mouton entwickelte Ducleaux die Auffassung, daß an der Oberfläche kolloider Teilchen Ionen haften, denen die Partikel ihre elektrische Ladung verdankt. Diese wird kompensiert durch Ionen entgegengesetzter Ladung, die in der die Teilchen umgebenden Flüssigkeit vorhanden sind und die äußere Belegung einer diffusen Doppelschicht bilden. Das kolloide Teilchen mit seinen Ladungsträgern samt den dazugehörigen Ionen entgegengesetzter Ladung wird als „Mizelle" bezeichnet. Zsigmondy, der schon sehr früh zu prinzipiell ähnlichen Vorstellungen gelangt war, ergänzte diese Auffassung durch die Strukturlehre der Teilchen. Danach stellen flockenartige Aggregate vieler Primärteilchen einen sehr häufigen Fall dar. Die Zusammensetzung derartiger Partikeln aus Primärteilchen verschiedener Größe und gegebenenfalls sogar verschiedener stofflicher Zusammensetzung ergibt eine große Zahl von Möglichkeiten für die Struktur nicht massiv erfüllter Kolloidteilchen,

[3] Vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl., Bd. 1, Abschnitt B (Kap. 16 bis 26), und Ztschr. f. Phys. Chemie 124, 145—154 (1926).

um so mehr als diese Polyone auch noch Flüssigkeit eingeschlossen enthalten. Daneben gibt es eine Reihe kolloide Zerteilungen, die nur massiv erfüllte Primärteilchen (Monone) enthalten. Diese können unmittelbar durch Kristallisation entstanden sein oder auch bei der Peptisation durch Zerstörung von Sekundärteilchen zustande kommen. Sowohl das Vorhandensein der Primärteilchen als auch der Nachweis flockenartig aggregierter Sekundärteilchen ordnen sich völlig zwanglos in die Mizellartheorie ein, die damit eine außerordentliche Leistungsfähigkeit bei großer prinzipieller Einfachheit erweist.

Der Strukturlehre der Kolloide, vereint mit der Untersuchung der stofflichen Natur der Kolloidteilchen, gelten auch die neuesten Forschungen Zsigmondys, der diesen Zweig der Kolloidforschung für die Grundlage der weiteren Erkenntnis der Kolloide ansieht. Daher steht auch Zsigmondys Lehrbuch der Kolloidchemie, dessen allgemeiner Teil in fünfter Auflage kürzlich erschienen ist und dessen spezieller Teil (ebenfalls in fünfter Auflage) demnächst gedruckt wird, durchaus im Zeichen der Strukturlehre. Diese ist auch bestimmend für die Teile der Sammlung „Kolloidforschung in Einzeldarstellungen“,[4] die Zsigmondy herausgibt und von der schon eine Reihe von Bänden erschienen sind. Bei den Untersuchungen zur Strukturlehre spielen in Zsigmondys Institut die Hilfsmittel, die die Mikroanalyse bietet, eine große Rolle, und die Mikrowage ist dabei ein vielbenutztes Instrument. Es besteht also hier, wenn man sich etwa mit dem anfangs gebrachten Zusammenhange der Kolloidchemie mit der Mikrochemie nicht befreunden sollte, eine unmittelbare Beziehung Zsigmondys zur Mikrochemie.

[4] Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.

Die Mikrochemie und Mikrophysik im Dienste der Gewerbehygiene.

(Neue Wege zur Diagnostik der Bleivergiftung.)

Von P. Schmidt.

Aus dem Hygienischen Institut der Universität Halle a. d. S.

Wer die Geschichte der Diagnostik der Bleivergiftung verfolgt hat, weiß, daß sie nach schwersten Irrungen doch aufwärts geführt hat. Ich selbst erlebte in Leipzig als junger Dozent das Aufatmen der Aerzte, nicht zum wenigsten der Krankenkassen, als die Blutdiagnostik mit Hilfe des einfachen Methylenblau-Blutausstrich-Präparates eingeführt wurde und als man in vielen Fällen fast spezifische Veränderungen der roten Blutkörperchen dem Auge sichtbar, objektiv mikroskopisch nachweisen konnte. J. Schoenfeld hat sich das Verdienst erworben, den Wandel der Dinge an Hand der Ausgaben der Leipziger Ortskrankenkasse dargestellt zu haben: es gibt in Leipzig immer noch die gleiche Zahl Schriftsetzer wie vor zirka 20 Jahren, aber fast keine Bleivergiftungen mehr.

Für manche Fälle sind aber neue Schwierigkeiten entstanden: man stellte fest, daß es sogenannte „gesunde Bleiträger" gibt, d. h. Personen, die Blei in ihren Körper aufgenommen haben und deutliche Blutveränderungen (sogenannte basophile Körnung und Polychromasie der roten Blutkörperchen) zeigen, aber sonst doch völlig oder nahezu völlig gesund und vor allem voll arbeitsfähig sind: Die große Tragweite dieser Tatsache bei Entschädigungsansprüchen nach der neuen deutschen Unfallgesetzgebung (1925), namentlich bei Verdacht auf Hypochondrie und Simulation, leuchtet ein.

Wie oft schon in der Medizin, scheinen uns auch hier wieder Chemie und Physik ein Stück vorwärts bringen zu sollen, und zwar mit Hilfe der Mikroanalyse und Spektrographie. Da wir an den zur Verfügung stehenden Mengen der Untersuchungsstoffe beim Lebenden eine bestimmte Grenze haben (Blut, Liquor cerebrospinalis usw.), kann es sich naturgemäß nur um eine Mikroanalyse handeln. Wir glauben hier im Hygienischen Institut in dieser Hinsicht einen Schritt vorwärts getan zu haben. (A. Necke, M. Klostermann und Verf.)

Von vornherein war ziemlich klar oder wurde schon nach wenigen Vorarbeiten klar, daß nur eine colorimetrische Methode Anwendung finden könne bei der Größenordnung der Bleimenge im

Blute, Liquor cerebrospinalis und im Urin. Es stand das Arnold-Mentzelsche Reagenz[1] auf Superoxyde (Tetramethyldiamidodiphenylmethan) zur Verfügung, das Trillat schon einmal für die Bleibestimmung versucht hatte. Die Trillatsche Vorschrift[2] führte hier aber trotz vieler Mühe nicht zum Ziele: sie gab dauernd die größten Fehlschläge, namentlich stark positive Ausschläge bei blinden Kontrollen. Es gelang endlich nach jahrelanger Arbeit, den Gang der Mikroanalyse so weit zu bessern, daß befriedigende Resultate erzielt wurden.

Nach Zerstörung der organischen Stoffe auf flüssigem Wege ($HNO_3 + H_2SO_4$) erfolgt Fällung aller Schwermetalle durch H_2S unter Druck in ammoniak. Lösung, worauf die Trennung auf dem Asbestfilter mittels Alkohol + H_2SO_4 (Eisen und Mangan) und CyK (Kupfer) vorgenommen wird. Hierauf Lösung des PbS durch HNO_3 und Oxydation durch Natriumhypochlorit im siedenden Wasserbade, Abfiltration des gewonnenen PbO_2 auf Asbest-Glasfilter (Schott) und Lösung mittels Eisessig nach Zusatz des Reagenz. Im Falle des Vorhandenseins von Blei erfolgt Blaufärbung. Betreffs einiger technisch-chemischer Besonderheiten sei auf unsere erste Mitteilung in der „Deutsch. Medizin. Wochenschrift" Nr. 44, 1926, und M. Klostermann: Nachweis kleinster Bleimengen auf chemischem und spektrographischem Wege, „Die Naturwissenschaften", Beilage zur „Klin. Wochenschrift" 1926, Nr. 49, S. 1116, verwiesen. Ganz besonders nachdrücklich sei darauf aufmerksam gemacht, daß folgende Bedingungen zu erfüllen sind:

1. Die optimale Fällungsdauer ist 24 bis 36 Stunden. Zu langes Einleiten von H_2S vergrößert die Dispersität des PbS derart, daß es die Filter passiert.

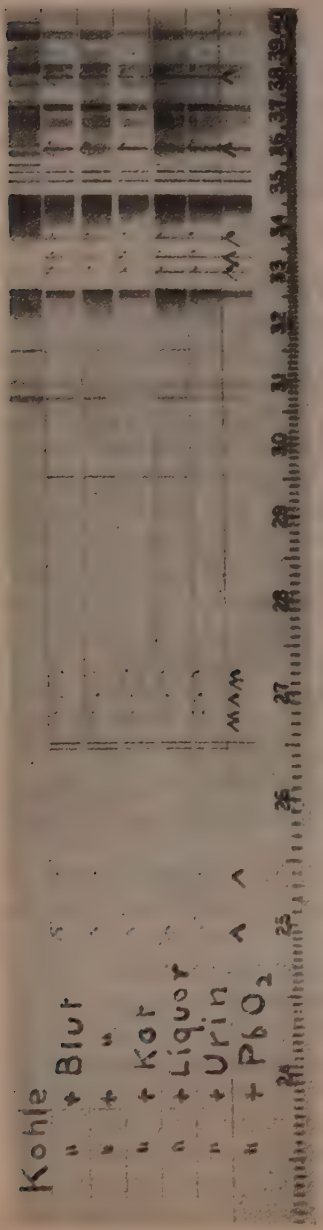
2. Nach dem Lösen des PbS mit HNO_3 muß mit Na-Azetatlösung nachgewaschen werden, um eventuell gebildetes $PbSO_4$ mit zu erfassen.

3. Vor der Oxydation ist sorgfältigst zu neutralisieren. Die Oxydation geschieht mit Hypochloritüberschuß.

4. Jede Spur von Na ClO ist durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem Wasser zu entfernen.

Für jeden, der über colorimetrisch-chemische Methoden orientiert ist, ist klar, daß diese Mikroanalyse nur approximative Werte liefern kann und daß sie womöglich einer qualitativen Er-

[1] Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, S. 1093.
[2] Trillat: Compt. rendus 1903; 136, S. 1205.



gänzung bedarf. Eine solche bot sich durch die Spektralanalyse, insbesondere den neuen, von Löwe konstruierten Spektrographen. Die zu verwertenden Aufnahmen im Ultraviolett versprachen zudem ein wertvolles Dokument für alle juristischen Fälle, die seit der neuen Unfallgesetzgebung für Berufskrankheiten zu erwarten sind.

Diese Hoffnung hat nicht getäuscht. Es ist nach vielen Fehlschlägen gelungen, durch Benutzung von Kohle-Elektroden und Asbest-Einlegefilterchen an der Funkenstrecke (A. Necke) das Bleisuperoxyd auf kleinste Fläche zu infiltrieren, so daß alsdann größtmögliche Konzentration der Bleidämpfe im elektrischen Funken erzielt wird. Mengen von 0,005 mg Pb und darunter sind so noch zu fassen. Ein Spektrogramm (Hüttenarbeiter H.) nebenstehend.

Blei-Emissions-Spektrallinien

Skalenteil	=	µµ
24.9		249
25.35		253.5
26.7		267
26.8		268
26.95		269.5
27.1		271
27.2		272
32.9		329
33.3		333
33.8		338
35.8		358
38.1		381

Anmerkung: Als Bleilinien sind hier jene Linien im Spektralband der Untersuchungsmaterialien anzusprechen, die sich mit den Indikatorlinien des PbO_2 (hergestellt aus reinstem Bleinitrat) decken, in dem Kontrollstreifen K o h l e a b e r n i c h t v o r h a n d e n s i n d.

Es braucht kaum gesagt zu werden, daß jetzt schon eine große Zahl Kontrollversuche mit bekannten Pb-Mengen und blinden Versuchen ausgeführt wurden, die bisher durchaus befriedigende Ergebnisse zeitigten.

Unsere Arbeiten sind aber keineswegs als definitiv abgeschlossen zu betrachten, sei es betreffs der Methodik, sei es vor allem betreffs der Frage des Zirkulierens des Bleis im Blutstrome. Nach der herrschenden Auffassung, die auch neuerdings von amerikanischen Forschern (Aub, Fairhall) bekräftigt wurde, war zu erwarten, daß das eigentliche klinische Bild der Vergiftung mit consecutiver Arbeitsunfähigkeit vor allem dann entsteht, wenn das Blei zirkuliert, wenn es z. B. von den wichtigen Knochendepots durch irgend welche Ursachen abgebaut wird (Kalkstoffwechsel). Solche Unterschiede zwischen akuten, subakuten und andererseits latenten Einwirkungen haben wir tatsächlich bei unserem bisherigen Material schon festgestellt. Zu einem abschließenden Urteil reicht die Zahl der bisher untersuchten Fälle allerdings derzeit noch nicht aus. Es wird später nach größeren Untersuchungsreihen zu berichten sein, in welchem Prozentsatz der Krankheitsfälle die neuen Methoden eine Entscheidung herbeiführten.

Abgesehen von einem solch direkten praktischen Nutzen in diagnostischer Beziehung erhoffen wir von dem neuen Verfahren auch manche Aufklärung über das Wesen der Bleivergiftung, insbesondere die Verteilung des Bleis in den Organen und Körperzellen. Nach unseren bisherigen Erfahrungen und namentlich unseren Beobachtungen an den roten Blutelementen scheint das Blei schon in der kleinsten Menge vor allem als Zellkerngift zu wirken.

Die mikroanalytische Bestimmung des Wismuts.

Von R. Strebinger und E. Flaschner.

(Aus dem Institut für analytische Chemie, Technische Hochschule Wien.)

Außer der elektrolytischen Bestimmung des Wismuts nach L. Kürthi und H. Müller,[1] deren Durchführung, wie schon die Stellung des Bi in der Spannungsreihe der Metalle verständlich macht, mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, und der von J. Donau in seinen Arbeitsmethoden[2] angegebenen Bestimmung des Bi als BiOCl (HNO_3-saure Lösung + NH_3 + NH_4Cl), welches in Säure leicht löslich ist und die, wie sich der eine von uns (St.)[3] schon vor Jahren überzeugte, keine guten Werte liefert, waren bisher keine mikrochemischen Bestimmungsmethoden des Wismuts bekannt.

Auf der Suche nach einer für mikroanalytische Zwecke in Betracht kommenden Substanz gelangten wir zur Wismutverbindung des Pyrogallols.

Die Ermittlung des Wismutgehaltes durch Fällung mit Pyrogallol als $(C_6H_3O_3)$ Bi, welche Substanz nach Beilstein[4] zum erstenmal von Causse[5] beschrieben worden ist und die von F. Feigl und H. Ordelt[6] für die quantitative Makroanalyse herangezogen wurde, schien zur Bestimmung im Filterröhrchen auch deshalb sehr geeignet, weil diese Methode gegenüber den anderen Bi-Bestimmungen den Vorteil eines verhältnismäßig geringen Bi-Gehaltes hatte.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß die von Feigl und Ordelt gemachten Angaben nicht ohneweiters in die Mikroanalyse übertragen werden konnten, arbeiteten wir nachstehende Vorschrift aus, wobei wir noch besonders bemerken möchten, daß

[1] L. Kürthi und H. Müller, Biochemische Zeitschrift 149, S. 238.

[2] J. Donau, Arbeitsmethoden der Mikrochemie, S. 58. Siehe auch F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, II. Aufl., S. 154.

[3] Nicht veröffentlichte Versuche.

[4] Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, IV. Aufl., Bd. VI, S. 1076.

[5] Bulletins de la société Chimique de France [3] 9, 705.

[6] F. Feigl und H. Ordelt, Zeitschrift für analytische Chemie 65, 448 (1924).

bei dieser Bestimmung ein peinlich exaktes Einhalten der Fällungsbedingungen unbedingt notwendig ist.

Die salpetersaure Lösung des Wismuts (es lag als Nitrat vor) wurde tropfenweise mit einer verdünnten NH_3-Lösung versetzt, bis eine ganz schwache Trübung eintrat. Dann wurde vorsichtig verdünnte HNO_3 bis eben zum Verschwinden der Trübung zugegeben, mit Wasser auf etwa 3 cm^3 verdünnt und hierauf mit festem Pyrogallol, welches in äußerster Reinheit zur Verfügung stehen muß,[7] versetzt. — Pyrogallollösung erwies sich als zu wenig haltbar. Die Lösung färbte sich trotz äußerst gewissenhafter wiederholter Reinigung der braunen Stöpselflasche, die zur Aufbewahrung der Lösung diente, nach einigen Stunden gelb. Die Resultate waren nicht zufriedenstellend. — Das Fällungsröhrchen mit dem Niederschlag, der mit festem Pyrogallol erzeugt worden war, wurde 10 bis 15 Minuten ins heiße Wasserbad gestellt, dann ein wenig abkühlen gelassen und filtriert. Der gelbe kristallinische Niederschlag hatte die unangenehme Eigenschaft, an den Wänden des Fällungsgefäßes ziemlich stark emporzukriechen. Um ihn dennoch quantitativ auf die Asbestschichte des Filterröhrchens zu bringen, wurde abwechselnd mit Benzol und heißem Wasser gewaschen. Das Benzol verhindert nicht nur durch die verschiedene Oberflächenspannung (Benzol-Wasser) das Kriechen, sondern auch dadurch, daß an der Berührungsfläche des Benzols und des heißen Wassers ein Aufwallen des Benzols auftritt, wodurch die Niederschlagsteilchen rein mechanisch mitgerissen werden. Beim Auswaschen mit Alkohol war die quantitative Ueberführung des Niederschlages auf die Filterschichte wesentlich schwerer. Nach dem Waschen wurde kurze Zeit Luft durchgesaugt (Luftfilter) und dann der Niederschlag im Filterröhrchen im Regenerierungsblock getrocknet.

Die für das Gelingen der Analyse wesentliche bestimmte H^+-Konzentration wurde auf folgende Weise erhalten: Es wurde eine etwa $\frac{n}{2}$ NH_3-Lösung hergestellt und die salpetersaure Probelösung mit diesem verdünnten NH_3 tropfenweise so lange versetzt, bis ein Tropfen eine ganz schwache Trübung hervorrief. Die Probelösung war dann höchstens $\frac{n}{50}$ ammoniakalisch. Dann

[7] Es ist uns eine angenehme Pflicht, hier Herrn Dr. F. Feigl für die freundliche Ueberlassung von reinstem Pyrogallol bestens zu danken.

wurde mit einer wesentlich verdünnteren (etwa $\frac{n}{10}$) HNO_3 versetzt, von der eine bestimmte größere Anzahl von Tröpfchen aus einer ganz fein ausgezogenen Pipette einem Tropfen der NH_3-Lösung aus einer Pipette mit üblicher Spitze entsprach, bis die Trübung verschwand. Es wurde höchstens nur ein Tröpfchen dieser sehr verdünnten HNO_3 mehr zugesetzt als dem letzten überschüssig gegebenen NH_3-Tropfen entsprach, so daß die Gewähr einer fast neutralen, höchstens ganz schwach sauren Lösung gegeben war, welche sich in den Grenzen der für die Bestimmung notwendigen H^+-Konzentration bewegte.[8]

Wir verwendeten zu nachstehenden Beleganalysen eine HNO_3-saure Lösung von Wismutnitrat, die durch Lösen von basischem Wismutnitrat in verdünnter HNO_3 dargestellt worden war. Deren Gehalt wurde zunächst makrochemisch bestimmt und hierauf genau auf das Zehnfache verdünnt. Die verdünnte Lösung wurde später durch neunmaliges Eindampfen von je 9 cm³ Lösung (Mikrobürette) und schwaches Glühen des Verdampfungsrückstandes als Bi_2O_3 abermals bestimmt.

Im folgenden führen wir die bei unseren Versuchen erhaltenen Resultate an. Der Faktor ist 0,62947, $\log F = 0{,}79898-1$.[9]

cm³ Lösg.	Auswage an mg Bi-Pyrogallat	Berechnet mg Bi	Gefunden mg Bi	△ mg Bi	%
1	1,524	0,9612	0,9593	— 0,0019	— 0,19
1	1,526	0,9612	0,9606	— 0,0006	— 0,06
1	1,532	0,9612	0,9643	+ 0,0031	+ 0,32
1	1,529	0,9612	0,9624	+ 0,0012	+ 0,12
1	1,523	0,9612	0,9587	— 0,0025	— 0,26
0,5	0,757	0,4806	0,4765	— 0,0041	— 0,85
0,5	0,766	0,4806	0,4821	+ 0,0015	+ 0,31
0,5	0,759	0,4806	0,4778	— 0,0028	— 0,59
2	3,066	1,9224	1,9299	+ 0,0075	+ 0,39
2	3,071	1,9224	1,9331	+ 0,0107	+ 0,56

[8] Wenn etwa festgestellt worden war, daß 10 Tröpfchen der verdünnten HNO_3 einem Tropfen verdünnter NH_3-Lösung entsprechen, so werden nach dem Auftreten der Trübung höchstens 11 Tröpfchen HNO_3 zugegeben.

[9] Die Differenz in den Werten für den Faktor und dessen Logarithmus, die wir verwenden gegenüber den von Feigl und Ordelt angegebenen ($F = 0{,}62834$, $\log F = 0{,}79820-1$) erklärt sich durch das neue Atomgewicht für Wismut (209,0, früher 208,0).

Zusammenfassung: Es wurde gezeigt, daß die Bestimmung des Wismuts als $C_6H_3O_3Bi$ bei exakter Arbeit und Einhaltung von bestimmten Konzentrationsverhältnissen gut möglich ist.

Weitere Untersuchungen über die Verwendung von Pyrogallol als Fällungsreagenz in der Mikroanalyse sind im Gange.

Eine mikrodokimastische Methode zur Bestimmung geringer Mengen Platin in Gesteinen und Mineralen.

Vorläufige Mitteilung von Gulbrand Lunde.

(Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Oslo, Norwegen.)

Nach den bisher bekannten Methoden zur Bestimmung der Platinmetalle ist die Ermittlung des geringen Platingehaltes vieler Gesteine mit großen Schwierigkeiten verbunden. Vor allem muß sehr viel Material eingesetzt werden. Im allgemeinen muß irgend eine Art der Konzentrierung vorausgehen, damit die Edelmetalle so weit angereichert werden, daß der Nachweis des Platins überhaupt gelingt.

Außerdem sind die Methoden sehr zeitraubend und teilweise wenig zuverlässig. Das Studium der Arbeiten von F. Haber und J. Jaenicke[1] über die Bestimmung geringer Goldmengen in Salzlösungen haben mich nun auf den Gedanken gebracht, für die Ermittlung geringer Platinmengen in Gesteinen ein ähnliches Verfahren auszuarbeiten. Haber und Jaenicke gründen ihre quantitative Bestimmung des Goldes auf die Ausmessung eines mikroskopischen Goldkornes. Diese Methode wurde zuerst von V. Goldschmidt (Heidelberg)[2] vorgeschlagen, später von Münster[3] und Wagoner[4] zur Bestimmung des Goldgehaltes des Meeres verwendet.

Nachdem ich mich dazu entschlossen hatte, die Ermittlung des Platingehaltes durch das Ausmessen einer mikroskopischen Perle auszuführen, konnte von vornherein mit sehr geringen Mengen gearbeitet werden. Es wurde stets 1 g des zu untersuchenden Materials verarbeitet. Um noch 0,1 g Platin pro Tonne finden zu können, muß eine Perle von 10^{-7} g noch genau bestimmt werden können. Diese Perle hat einen Diameter von $21 \cdot 10^{-4}$ cm, und es

---

[1] Zeitschrift für anorg. Chemie 147, 156 (1925), sowie F. Haber, Naturw. 14, 405 (1926); F. Haber, J. Jaenicke und F. Matthias, Zeitschrift für anorg. Chemie 153, 153 (1926); Berichte 59, 1641 (1926).

[2] Z. anal. Ch. 16, 439, 449 (1877); 17, 142 (1878); Zeitschrift für Krist. 9, 571 (1878).

[3] Norsk Teknisk Tidsskrift 10, 1 (1892).

[4] Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 31, 806 (1901).

lassen sich selbstverständlich noch weit kleinere Perlen genau ausmessen.

Vorbedingung für das Gelingen des Verfahrens ist die Verwendung weitestgehend gereinigter Reagenzien.

Bei der üblichen Bestimmung der Edelmetalle auf trockenem Wege wird die gepulverte und geröstete Gesteinsprobe mit Bleiglätte, Borax und Soda unter Zugabe eines Reduktionsmittels für die Reduktion des Bleioxyds zu Blei verschmolzen.

Bei Verwendung von Bleiacetat statt Bleiglätte ist es selbstverständlich nicht notwendig, noch Kaliumbitartrat zuzusetzen, da das Bleiacetat bei der Zersetzung genügend Kohlenstoff für die Reduktion zu metallischem Blei liefert. Die Schmelze muß bei so geringen Substanzmengen derart dünnflüssig sein, daß die Gesamtmenge des Bleis sich zu einem Regulus auf dem Tiegelboden ansammelt, und keine Bleitropfen dürfen an der Tiegelwandung haften bleiben. Es wurde deshalb eine größere Menge Borax genommen, und statt Soda das leichter schmelzbare Kaliumnatriumkarbonat. Die folgende Zusammensetzung der Schmelze hat sich bewährt:

Gesteinsprobe	1 g
Bleiacetat, p. a.[5]	2 g
Kaliumnatriumkarbonat, p. a.	2 g
Borax, geschmolzen, gepulvert	2 g

Die feinst verriebene Gesteinsprobe wird mit den obenstehenden Reagenzien innig vermischt und in einem kleinen, unglasierten Porzellantiegel (Rose-Tiegel) am Luftgasgebläse zum Schmelzen gebracht. Dabei ist einige Vorsicht geboten, da die Mischung beim Erhitzen Wasserdampf und andere Gase abgibt, was leicht zu einem Verspritzen Anlaß gibt. Man erhitzt deshalb zuerst bei aufgesetztem Deckel von o b e n und steigert allmählich die untere Wärme, bis man mit der vollen Flamme des Gebläses erhitzt. Der Aufschluß ist nach 10 bis 15 Minuten bereits beendet; die Schmelze soll dabei dünnflüssig und klar sein und keine Bleiperlen sollen an der Tiegelwandung haften. Ein langes Erhitzen ist zu vermeiden, da sonst der Tiegelboden leicht durchgefressen wird, beziehungsweise Sprünge erhält.

[5] Der geringe Silbergehalt des Bleiacetats p. a. von M e r c k störte nicht, und es wurde bei den Untersuchungen stets mit diesem Präparat gearbeitet.

Man läßt den Tiegelinhalt erkalten, zerschlägt den Tiegel und befreit den Bleiregulus soweit möglich von anhaftenden Schlackenteilen. Der Bleiregulus, der etwa 0,8 bis 0,9 g wiegt, wird nun in einem unglasierten Porzellanschiffchen unter Zusatz von 0,1 bis 0,2 g geschmolzener, gepulverter Borsäure auf dem Gebläse unter Aufblasen von Sauerstoff angesotten.

Ein größerer Gehalt des Bleikönigs an unedlen Metallen kann unter Umständen den Treibprozeß erschweren. Man gibt in diesem Falle noch etwas Borsäure hinzu, um die Verschlackung zu erleichtern. Bei einiger Uebung erkennt man sofort am Aussehen des Bleiregulus beim Aufblasen von Sauerstoff, ob unedle Metalle vorhanden sind; man setzt dann zweckmäßigst sofort mehr Borsäure hinzu. Das Aufleiten des Sauerstoffes muß so geleitet werden, daß das Abtreiben des Bleikönigs nicht allzu rasch erfolgt. Wenn der Bleiregulus anfängt, Nebel von Bleioxyd auszustoßen, ist die Sauerstoffzufuhr zu stark; das Abtreiben von 0,8 bis 0,9 g Blei sollte in etwa 1½ bis 2 Minuten erfolgen.

Die kleine Bleiperle wird jetzt von der Schlacke befreit und in einer dünnwandigen, unglasierten Porzellanschale der Berliner Porzellanmanufaktur, wie sie auch von Haber und Jaenicke verwendet werden, abgetrieben. Das Abtreiben der letzten Bleimenge erfolgt ebenfalls auf dem Gebläse; man entfernt sofort nach dem Blicken das Schälchen, falls auch eine Bestimmung des Silbers erfolgen soll.

Man findet ohne Schwierigkeit unter dem Binokularmikroskop die kleine Edelmetallperle, die sich in einer etwas dunkler gefärbten Delle in der Schlacke befindet. Das Aussehen des Kornes und eine vorläufige Ausmessung im auffallenden Licht gibt schon gewisse Anhaltspunkte über den Platingehalt. Bei sehr geringer Platinmenge, wo die Perle wesentlich aus Silber besteht, ist sie rund und silberglänzend. Ist der Platingehalt der Perle etwas größer, so ist ihre Oberfläche mehr oder weniger kristallinisch ausgebildet.

Bei größeren Platinmengen ist das erhaltene Edelmetallkorn nicht mehr rund, sondern mehr oder weniger flach, buckelig und teilweise kristallinisch.

Es ist deshalb in allen Fällen notwendig, die Edelmetallperle aus der Schlacke zu entfernen. Sie wird zu diesem Zwecke mit Hilfe eines kleinen Stahlmeißels mit anhaftenden Schlackenteilen herauspräpariert und kann nun, falls sie genügend rund ist, direkt

im durchfallenden Licht unter dem Mikroskop mit Hilfe eines Okularmikrometers ausgemessen werden.

Im allgemeinen ist die Perle aber so stark deformiert, daß ein Ausmessen ohne Umschmelzen nicht in Frage kommt. Haber und Jaenicke[6] überführen die herauspräparierte Goldperle zum Zwecke des Umschmelzens auf eine kleine Borsäureperle, die sich auf einem Quarzfaden befindet. Die Borsäureperle wird im Gebläse kurz erhitzt und die Goldperle durch Auflösen der Borsäure im Wasser freigelegt.

Trotz des hohen Schmelzpunktes des Platins läßt sich, wie die Versuche gezeigt haben, ein Rundschmelzen des Kornes in der Borsäureperle in der Gebläseflamme erreichen. Durch das vorhandene Silber und die immer noch zurückgebliebene Bleimenge wird der Schmelzpunkt so stark herabgesetzt, daß das Metall schmilzt. Durch die isolierende Wirkung des Quarzstabes wird auch eine sehr hohe Temperatur der Borsäureperle erreicht, die nicht weit unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Platins liegen dürfte.

Falls auch eine Bestimmung des Silbergehaltes erfolgen soll, ist bei diesem Rundschmelzen größte Vorsicht geboten, da das Silber bei der hohen Temperatur in Borsäure löslich ist.

Die Edelmetallperle wird durch Lösen der Borsäure in Wasser auf einem Objektträger freigelegt und genau gemessen. Jetzt wird die Perle wiederum mit Borsäure auf dem Quarzstab eine Minute erhitzt und wieder gemessen. Durch den Angriff der Borsäure ist etwas Silber in Lösung gegangen und der Diameter der Perle hat abgenommen. Das Schmelzen in Borsäure und Ausmessen der Perle wird jetzt so oft wiederholt, bis der Diameter sich nach einem Erhitzen von einer Minute nicht mehr ändert. Ist man so weit, so bemerkt man auch, daß die Perle ein deutlich kristallinisches Gefüge erhalten hat. Ihr Schmelzpunkt wird in der Borsäureperle im Gebläse nicht mehr erreicht, und sie erleidet unter Umständen beim Erstarren eine geringfügige Deformation, die aber die Ausmessung nicht weiter stört.

Aus dem ermittelten Diameter kann nun das Gewicht der Perle, unter der Voraussetzung, daß sie ausschließlich aus Platin besteht, genau berechnet werden. Bei einem Gehalt an niederen Platinmetallhomologen werden die dabei erhaltenen Werte etwas zu hoch, die Größenordnung bleibt aber die richtige.

[6] Zeitschrift für anorg. Chemie 147, 167 (1925).

Die oben beschriebene Methode ist sowohl an synthetischen Mischungen als an einem umfangreichen natürlichen Material genau ausprobiert und ihre Brauchbarkeit bestätigt worden. Die ausführliche Beschreibung der Versuche sowohl als die Diskussion der Fehlerquellen sollen demnächst an anderer Stelle erfolgen.

Durch das liebenswürdige Entgegenkommen des Herrn Geheimrates Prof. Dr. F. Haber, Berlin-Dahlem, hatte ich Gelegenheit, seine ausgezeichnete mikrodokimastische Methode zur Goldbestimmung im Laboratorium des Kaiser-Wilhelm-Instituts kennenzulernen. Für wertvolle Privatmitteilungen bin ich den Herren Geheimrat F. Haber und Dr. J. Jaenicke ebenfalls zu Dank verpflichtet.

Die vorliegende Untersuchung ist großenteils für Mittel von „Statens Rastoffkomité" durchgeführt worden.

Der histochemische Nachweis des Santonin.

Von Erich Herndlhofer, Wien.[1]

Der histochemische eindeutige Nachweis des Santonins hat ein mehrfaches Interesse. Einmal, weil sich das Santonin, das Anhydrid der chemisch wenig studierten Santoninsäure, nur in einer Artemisiaart (Artemisia cina Berg) und auch da nur in den ungeöffneten Blütenköpfchen findet (ein ganz vereinzeltes Vorkommen in der Natur); zum andern aber, weil der Nachweis von pharmakognostischem Interesse ist. Die Blütenköpfchen von Artemisia cina B. und vielleicht ganz nahe verwandter Formen[2] sind als „Wurmsamen" officinell. Nun ist der Wurmsamen so ziemlich ein russisches Monopol, dementsprechend recht teuer und daher Verfälschungen mit den ganz ähnlichen Blütenköpfchen anderer santoninfreier Artemisiaarten recht häufig, eine eindeutige Diagnose daher sehr erwünscht. In den Handbüchern der Pflanzenmikrochemie[3] ist dies genügend betont.

Tunmann[4] gibt zum erstenmal Sublimationsfähigkeit des Santonins an; seine Chlorzinkjodreaktion dagegen ist ganz uncharakteristisch. Beim Abschluß der Untersuchungen kamen wir durch gütige Vermittlung auf eine schwer zugängliche Mitteilung Vichoevers,[5] mit der sich unsere Ergebnisse vielfach decken. Er findet recht gute Sublimation aus den Blütenköpfchen und gibt zwei Reaktionen.

Alkalische Furfurol-Schwefelsäure soll nach Abdunsten von Alkohol oder Erhitzen eine purpurrote Farbe geben, die über Blauviolett und Blau zu einem schwarzen Niederschlag führt. Da aber das Reagenz an und für sich Rotfärbung gibt und auch bei geringen Santoninmengen nur Rotfärbung auftritt, haben wir das Reagenz nicht brauchbar gefunden. Dagegen gibt die Anwendung der makrochemischen Reaktion mit Jodwasserstoffsäure, die wir zur Identifikation mitbenützten, auch bei Vichoever ein brauchbares Kristallprodukt.

Hier kam es darauf an, einen eindeutigen, allgemein anwendbaren Nachweis im Gewebe und Drogenpulver zu führen und damit Verbreitung und Verteilung in der Pflanze zu überprüfen.

---

[1] Ausgeführt unter Leitung von Prof. Dr. G. Klein, Wien.

[2] Die Systematik der Artemisiaarten ist noch recht unsicher. Da auch die ätherischen Oele der Artemisiaarten wurmtreibend sind, werden auch nicht santoninhaltige Arten officinell verwendet.

[3] Molisch H., Mikrochemie d. Pflanze, 3. Aufl., Jena, 1923, 158.

[4] Tunmann O., Pflanzenmikrochemie, Berlin, 1913, S. 247.

[5] Vichoever A., An. of off. Agric. chem. V, 557, 1922.

Vor allem ergab sich, daß in oder am Blütenköpfchen Reaktionen überhaupt nicht zu erhalten sind. Auch die Sublimation aus den Köpfchen hat sich nicht sehr bewährt, da durch die mitgehenden ätherischen Oele, Artemisin und Fettsubstanzen, das Santonin am Kristallisieren stark behindert ist. Bei einem Sublimat von zirka 10 Köpfchen erhält man so nur gelbe Tröpfchen, erst bei mehr Substanz teilweise Zerrkristalle.

Am besten hat sich folgender Weg bewährt:

Methode: Man pulvert die Pflanzenteile, etwa 20 Blüten oder Samen (ein Blütenköpfchen soll höchstens 20 γ Santonin enthalten), extrahiert sie dann mit einigen Kubikzentimetern Benzol in einem kleinen Rückflußkühler, filtriert ab und läßt das Filtrat abdunsten. Hierauf wird der Rückstand in das Kupferschälchen des Sublimationsapparates nach Klein-Werner[6] übertragen, sublimiert und das Sublimat am Deckglase wieder mit Benzol (nicht mit Alkohol) umkristallisiert. Man erhält dann große gelbliche Kristallsäulen, die nicht nur der Form nach dem reinen Santonin ähnlich sind, sondern auch dem Vergleichsschmelzpunkt sehr nahekommen.

Die Mikroschmelzpunktbestimmungen in Sublimat wurden mit dem Apparat von Klein[7] durchgeführt. Die Bestimmung ist nur im geschlossenen System gut durchzuführen, da die Kristalle von 145° ab sublimieren. Der Schmelzpunkt wurde immer zwischen 165 und 171° (Makroschmelzpunkt 171°) gefunden. Erniedrigend wirken die genannten Verunreinigungen. Auch der Mischschmelzpunkt stimmt damit überein (165—170°).

Sublimationspunkt des reinen Santonins im Mikrosublimationsapparat (im Vakuum) ist 144°.

Beim Sublimieren aus Pflanzenteilen wurde die Temperatur zwischen 145 und 170° gehalten.

Ein Makroschmelzpunkt ergab 171°.

Die Mischsublimate wurden so hergestellt: Es wurde auf ein Sublimat von Cinablüten noch reines Santonin daraufsublimiert und dann wieder mit Benzol umkristallisiert. Es bildeten sich kleine Kristalle und man konnte mikroskopisch keinen Unterschied unter den Kristallen erkennen. Diese Mischsublimate wurden dann zur Bestimmung des Schmelzpunktes verwendet.

Zur Kontrolle, ob man wirklich Santoninkristalle vor sich hat,

[6] Klein G. und Werner O., Ztschr. für physiolog. Chem. 143, 9, 1925.

[7] Klein G., noch nicht veröffentlicht.

bewährt sich eine Kristallreaktion mit jodhältiger H J sehr gut.[8] Die Reaktion dieser H J ist mit reinem Santonin mit kleinsten Mengen sehr empfindlich. Bei Sublimaten müssen die Mengen scheinbar doch größer sein, da wahrscheinlich andere mitsublimierte Stoffe (Fette usw.) hemmen. Jedenfalls muß man bei Sublimaten einen Ueberschuß von H J geben, da die Fette mit der H J reagieren, wobei sie braune Krusten bilden und der Santoninreaktion ein Großteil der H J entziehen. Das Kristallprodukt hat die Form von Würfeln oder Platten, wenn mehr Santonin da ist, sonst Zerrform. Immer sind die Kristalle sehr charakteristisch, grünlich oder grünbraun durchscheinend, prachtvoll grünviolett dichroitisch. Mit reiner Substanz ist der Schmelzpunkt 111°, aus Sublimat ganz scharf 113°.

Das Santonin ist also aus dem Gewebe sublimierbar und im Sublimat durch Mikroschmelzpunkt und Jodwasserstoffprodukt eindeutig zu charakterisieren.

Mit diesen Reaktionen wurde nun das Vorkommen oder Fehlen von Santonin in der Cinadroge, die Verteilung des Santonins in der ganzen Pflanze von Artemisia cina B. und die Verbreitung in der Gattung Artemisia, soweit die Spezies erreichbar waren, untersucht. Es sei gleich bemerkt, daß von jeder Pflanze mindestens 3 bis 5 Reaktionen durchgeführt wurden. Die folgende Tabelle gibt die Resultate:

Santonin.

Pflanze	Rückstand im Extr.	Subl. Kristalle	HJ-produkt
Flores cinae I (ca. 40 Jahre alte Droge) Pharmakognostisches Institut	viel	+++	+++!
Flores cinae II (einige Jahre alt) Pharmakognostisches Institut	0	0	0
Flores cinae III (frische Droge	wenig	+	+
Flores cinae (frische Droge) Apotheke, gepulvert,	sehr viel	++++!	+++
ganze Blüte	sehr viel	++++	+++

[8] Sie wurde makrochemisch von Wedekind E., Arch. d. Pharm., 244, 629, 1906, eingeführt.

Pflanze	Rückstand im Extr.	Subl. Kristalle	HJ-produkt
Artemisia cina (Turkestan)			
Blüte	sehr viel	++++	+++
Samen	viel	+++	+
Bt-stiel	mittel	+	0
Stengel	wenig	0	0
Blatt	wenig	0	0
Alter Samen aus dem Jahre 1868			
		+	+
		+++	++
Artemisia cina (Samen 1924 aus Amsterdam bezogen, 1925 in der Umgebung Wiens gezogen; Ernte 1925, Bt	viel	+++	++
Ernte 1926, Bt	viel	+++	++
Bt-Stiel	0	0	0
Stengel	0	0	0
Artemisia coerulescens*) (Triest) Bt	viel	++	+
Blatt		0	0
Art. vulgaris, Bt	—	0	
	—	0	
Bt aus Herbar, etwa dreifache Menge einer Probe von A. cinna	—	0	
Blatt	—	0	
Blatt, Herbar wieders. viel	—	0	
Same frisch	—	trocknet nach dem Extrahieren nicht	
Wurzel, große Mengen	—	0	
Kleine Pflänzchen, etwa 3 Wochen alt	—	0	

*) Die einzige Artemisiaart außer cina, die deutliche, einwandfreie Kristalle ergab. Die Prüfung wurde an zwei verschiedenen Sammlungsobjekten durchgeführt.

Pflanze	Rückstand im Extr.	Subl. Kristalle	HJ-produkt
Art. Abrota, Blatt	—	0	0
Blatt	—	0	
Stengel	—	0	
Art. maritima (Marchfeld 1860) Herbarmaterial, Bt	0	0	0
Blatt	0	0	0
Stengel	0	0	0
A. maritima (Wahel, Norddeutschland), Bt	0	0	0
Art. maritima var. parvifolia, Blüte	—	Spuren?	0
A. maritima, Bt	—	?	
Stengel	—	0	0
Bt (Herbar)	—	?	
Art. rupestris, Stengel	—	0	
Art. glutinosa, Bt und Bt-stiel	viel	nicht deutl.	0
A. pontica, Bt	viel	0	
Bt (Herbar) viel	viel	?	
Bt und Bt-stiel	viel	0	
A. laciniata, Bt	viel	0	
Bl	viel	0	
A. gallica, Bt	viel	0	0
A. umtellina, Bt	wenig	0	0
Bt (Herbar) viel	mittel	0	0
A. nana, Bt	sehr wenig	nicht mehr zu subl.	
A. Persica, Bt	sehr wenig	0	
A. Norwegica, Bt	sehr wenig	0 0	
A. scoparia, Bt	sehr wenig	0	0
Bt (Herbar) viel	sehr wenig	0	0
A. absinthii, Bt	sehr wenig	nicht zu subl.	
Bl	viel	gelbe Ballen	0
A. lanata, Bt	viel	0	
A. spicata, Bt	sehr wenig	nicht zu subl.	
A. austriaca, Bt	sehr wenig	0	

Die Resultate sind sehr eindeutig. Wo Santonin vorhanden ist, läßt es sich wenigstens an genügend Ausgangsmaterial eindeutig nachweisen.

Die aus Apotheken und wissenschaftlichen Instituten stammenden Drogen sind sehr ungleich. Manche enthalten, unabhängig vom Alter, reichlich Santonin, andere gar nicht.

Artemisia cina B. enthält in den Blüten reichlich, in den Samenviel, in den Blütenstielen relativ weniger Santonin, in den anderen Organen nicht.

Von den anderen 18 untersuchten Artemisiaarten enthält nur noch Artemisia coerulescens (Blüten) eindeutig Santonin, aber weniger als Artemisia cina.

Kleine mikrochemische Beiträge.

Von L. Rosenthaler, Bern.

V. Mitteilung.[1]

Ein empfindliches Verfahren zum Nachweis von Sulfiten.

Bei den Untersuchungen über die Zersetzung der volumetrischen Natriumthiosulfatlösungen handelt es sich u. a. darum, Spuren von Sulfiten nachzuweisen, ohne daß, wie es scheint, es bisher geglückt ist,[2] ein derartiges Verfahren zu finden. Es sei deshalb ein solches mitgeteilt. Es beruht auf der Umkehrung einer Reaktion, die bereits zum Nachweis von Aldehyden benützt wird.[3]

$$R \cdot CHO + Na_2 So_3 + H_2O = RCHOH(SO_3 Na) + Na OH$$

Es ist zum Nachweis von Sulfit danach nur nötig, der zu untersuchenden genau neutralisierten Lösung eine neutrale Lösung eines Aldehyds zuzusetzen und danach mit Hilfe des zugesetzten Indikators festzustellen, ob sich OH' gebildet hat. Als Indikator verwendete ich Phenolphtalein, als Aldehyd zuerst Acetaldehyd, später Formaldehyd, und zwar in einprozentiger Lösung. Letzterer ist vorzuziehen, da er weniger leicht oxydiert wird als Acetaldehyd. Die neutralisierte Lösung wird also nicht so rasch wieder sauer als die des Acetaldehyds. Es war mir mit Hilfe dieses Verfahrens leicht möglich, 0,1 mg Sulfit in 0,5 ccm n/10 Thiosulfatlösung nachzuweisen, ohne daß dann die untere Grenze der Nachweisbarkeit erreicht ist.

---

[1] Siehe diese Zeitschrift, 1. Bd., 47; 2. Bd., 29 und 121; 3. Bd., 80.

[2] Vgl. E. Schulek, Zeitschr. anal. Chem., 68, 391 (1926).

[3] Estalella nach Chem. Zentralbl. 1923, IV, 703.

Mikrochemie in der Veterinärmedizin.

Von Franz Zaribnicky, Wien.

Ersparung an Zeit und Reagenzien, unzureichende Menge des Untersuchungsmaterials sind auch in der Tiermedizin Umstände, welche die Anwendung mikrochemischer Methoden zwangsweise erfordern.

Analog wie in der Medizin sind es meist Sc- und Exkrete des tierischen Körpers und das Blut, welche für eine mikrochemische Untersuchung in erster Linie herangezogen werden.

Es kann als bekannt vorausgesetzt werden, daß bei der Untersuchung des Blutes, besonders der kleinen Haustiere, nur Mengen für mikrochemische Untersuchungen abgenommen werden können. Aber auch für serienweise, z. B. täglich vorzunehmende Untersuchungen des Blutes der großen Haustiere lassen sich ausreichende Mengen für mikrochemische Untersuchungen einfach und leicht gewinnen, z. B. am Pferd durch venae sectio der vena angularis unterhalb des medialen Augenwinkels.

In seiner Veröffentlichung hat A. Scheunert die Grenzwerte an chemischen Bestandteilen für das normale Blut der Haustiere angegeben, so daß für weitere Untersuchungen bei verschiedenen pathologischen Zuständen eine Grundlage gegeben erscheint, die Abweichungen von der Norm zu erkennen. Es ist ferner bekannt, daß nur das Blut der nüchternen Tiere zur Untersuchung verwertbar ist. H. Lux hat die Mikro-Abderhalden-Reaktion nach Pregl-de Crinis erfolgreich zur Diagnose der Trächtigkeit bei Hündinnen angewendet und mit dieser Methode schon 14 Tage nach dem Deckakte positive Ergebnisse erzielt.

F. Poletti hat mit seiner Arbeit den Versuch unternommen, einen Wert zur Beurteilung verschiedener Vaccinen dadurch zu erhalten, daß er die Keimzahl und den Stickstoffgehalt, letzteren nach dem Mikrokjeldahlverfahren von Pregl bestimmt, zueinander in Beziehung brachte.

Eingehende Untersuchungen „über das Flotzmauldrüsensekret beim Rind" hat E. Jungherr veröffentlicht und seine Ergebnisse fast ausschließlich durch Anwendung verschiedener Mikroreaktionen und -methoden erzielt.

Für klinisch-diagnostische Zwecke käme noch eine eingehende Untersuchung der Milch in Betracht. Während für die Beurteilung

dieses Sekretes als Nahrungsmittel stets ausreichende Mengen zur Verfügung stehen, ist dies bei der Untersuchung von pathologisch veränderter Milch nicht immer der Fall. Bisher ist von einer eingehenden Untersuchung nicht Gebrauch gemacht worden, weil in erster Linie fast ausschließlich mikroskopische und bakteriologische Methoden angewendet wurden, um den praktischen Bedürfnissen und Anforderungen zu genügen.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß künftighin für die wissenschaftliche Erforschung der Milch bei verschiedenen Erkrankungen der betreffenden Tiere eine eingehende mikrochemische Untersuchung des Sekretes der einzelnen Drüsenanteile unerläßlich sein wird. Denn einerseits wird es nur so möglich sein, einen Einblick in die normale und pathologische Funktion der Drüse zu gewinnen, andererseits wird sich jeder therapeutische Eingriff in seiner Wirkung kontrollieren und unter Umständen zahlenmäßig verfolgen lassen.

Bis jetzt liegen für dieses Arbeitsgebiet einschlägige Veröffentlichungen vor, welche es ermöglichen, an kleinen Milchmengen wertbestimmende oder diagnostisch ausschlaggebende Bestandteile zu ermitteln. Es seien hier die Veröffentlichungen von H. Lührig, O. Kurz, W. Mutter, G. Fontès und L. Thivolle angeführt. Für eine wissenschaftliche Erforschung der verschiedenen Euterkrankheiten wäre neben einer exakten klinischen, mikroskopischen und bakteriologischen Diagnostik die Erkennung des in der erkrankten Drüse gestörten Chemismus der Milchbildung unerläßlich, welche auch für die praktischen Bedürfnisse ihren vollen Wert hätten.

Literatur:

A. Scheunert: Berliner Tierärztl. Wochenschr., 1923, 291.
A. Lux: Fermentforschung, 1923, VII, 160.
F. Bolelli: Inaugural-Dissert., Wien, 1923.
E. Jungherr: Fermentforschung, 1923, VII, 270.
H. Lührig: Milchw. Zentralbl., 1922, 157, 169.
O. Kurz: Mikrochemie, 1923, I, 78.
W. Mutter: Mitt. a. d. Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 1924, 15, 89 bis 92.
G. Fontès und L. Thivolle: Le Lait, 1922, 2, 81, 164.

Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924.

Von A. Benedetti-Pichler.
Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Graz.

(Schluß.)

Der Ueberschuß an Chlor wird weggekocht, mit Phosphorsäure angesäuert, 500 mg Kaliumjodid zugesetzt und mit n/10- oder n/100-Thiosulfat titriert. — Der konduktometrischen Titration mit Kaliumjodid bedient sich I. M. Kolthoff[1075] unter Anwendung einer in 0,01 ccm geteilten Bürette. Das Verfahren ist auch bei Anwesenheit von Chlorid und Bromid brauchbar. — Ein kolorimetrisches Verfahren von Th. v. Fellenberg[1076] ist bereits in dieser Zeitschrift besprochen. J. F. Mc Clendon[1077] setzt das Jod mit Nitrit in Freiheit, schüttelt es mit Tetrachlorkohlenstoff aus und kolorimetriert die Lösung.

Jodsäure: ist jodometrisch sehr genau zu bestimmen. Vgl. „Jod".

Stickstoff,[1078] Salpetersäure: H. Häusler[1079] konnte die Salpetersäure mit gutem Erfolg nach M. Busch als Nitronnitrat gravimetrisch bestimmen. — Ueber die Bestimmung der Salpetersäure nach Ulsch mittelst der Bang schen Mikrokjeldahl-Apparatur sehe man H. Lührig.[1080]

d) Besondere Fälle:

Mit der quantitativen mikroskopischen Untersuchung gepulverter Erze beschäftigten sich W. H. Coghill u. J. P. Bonardi.[1081] R. E. Head[1082] bestimmt den Kupfersulfidgehalt von porphyrischen Erzen nach Rosiwal, indem er das gemahlene Erz vorher mit Wachs brikettiert und hierauf poliert. — Den Nickelgehalt von Stahl bestimmt R. Strebinger[1083] mit Dimethyl-

[1075] Chem. Weekblad 16, 926; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 346.

[1076] Diese Ztschr. 2, 23 (1924).

[1077] Proc. of the Soc. f. Exp. Biol. and med. 20, 351 (1923); Journ. Biol. Chem. 60, 289; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1982 u. II, 1719.

[1078] Siehe unter „Gasanalyse" und „Elementaranalyse".

[1079] Ztschr. anal. Chem. 64, 371 (1924).

[1080] Pharm. Zentralh. 62, 437; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 769.

[1081] Journ. Franklin Inst. 189, 105; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 39. — Vgl. K. Thomas u. F. W. Apgar, ungefähre Best. d. Mineralien in Konzentraten: Chem. Metallurg. Engineering 18, 514 (1918); Chem. Zentralbl. 1919, IV, 171.

[1082] Journ. Franklin Inst. 192, 250; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 894.

[1083] Oest. Chem.-Ztg. 22, 67 (1919).

glyoxim unter Verwendung des Pregl'schen Halogenfilterröhrchens; auch die Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen soll nach dem Genannten mit Hilfe der Pregl'schen Apparatur zur Mikroelementaranalyse bereits mit Erfolg durchgeführt worden sein. Die Untersuchung der Kohle kann mit Vorteil mikroanalytisch erfolgen;[1084] bestimmt wurden in 3 bis 5 mg Probe Feuchtigkeit, Kohlenstoff, Wasserstoff, Asche und flüchtiger Schwefel. Auch Diamant[1085] und bituminöse Schiefer,[1086] welch letztere makroanalytisch nur unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln vollständig verbrannt werden konnten, wurden vor kurzem mit Erfolg der Mikroelementaranalyse unterworfen.

3. Quantitative Analyse organischer Stoffe.

a) Elementaranalyse:[1087]

Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff: Abänderungen des F. Pregl'schen Originalverfahrens sind in den Berichtsjahren von verschiedenen Seiten beschrieben worden. Jene, die sich auf eine Aenderung der Füllung des Ver-

[1084] R. Strebinger, l. c. und A. Benedetti-Pichler, Ztschr. anal. Chem. 61, 319 (1922).

[1085] M. Nicloux u. R. Guiellemet, Bull. Soc. chim. de France [4] 35, 225; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2722.

[1086] H. Gault u. M. Nicloux, ebenda [4] 33, 1299; Chem. Zentralbl. 1924, I, 271.

[1087] Vgl. H. Lieb, biochem. A. M. 9, 665 (1918) u. biol. A. M., Abt. 1, T. 3, S. 325: „Die Mikroelementaranalyse nach F. Pregl" und über die neuesten Errungenschaften die 2. Auflage von Pregls O. M. und H. Lieb, diese Ztschr. 1, 63 (1923). Ueber Halb-Mikroelementaranalyse vgl. V. Dubsky, biol. A. M., Abt. 1, T. 3, S. 393; Helv. chim. acta 2, 63 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, IV, 246. — Man sehe ferner noch: R. Cornubert, Rev. gén. des Sciences pures et appl. 31, 442 (1920) u. 33, 198; Chem. Zentralbl. 1921, II, 94 u. 1922, IV, 106: Zusammenfassendes Referat über Mikroelementaranalyse nach Pregl und nach Dubsky, Beschreibung d. Mikro-Carius-Best. nach J. Donau. — E. Diepolder, Chem.-Ztg. 43, 353; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 208: Ueber Erfahrungen mit d. Mikroelementaranalyse. — J. V. Dubsky, Chem. Weekblad, 16, 1482 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, II, 158: Ueber die ersten Entwicklungsjahre der organ. Makro- u. Mikroelementaranalyse. — I. J. Rinkes, Chem. Weekblad 13, 80; Chem. Zentralbl. 1916, II, 596: Bericht über Mikroanalysen nach Dubsky. — Tausz u. Lüttgen, Petroleum 14, 1137; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 798: Mikroelementaranalyse von Bitumen. — G. Welter, Ann. chim. analyt. appl. [2] 4, 33; Chem. Zentralbl. 1922, II, 726: Mikroelementaranalyse nach Pregl.

brennungsrohres[1088] beziehen, wäre Referent geneigt, als verfehlt zu betrachten. Einer der größten Vorzüge der F. Pregl schen Rohrfüllung ist die Möglichkeit, mit ihr fast ausnahmslos jede organische Substanz meistern zu können, ein Vorteil, der keinesfalls bei irgend einer Modifikation des Verfahrens aufgegeben werden sollte. Das Bleisuperoxyd, der heikelste Teil der Rohrfüllung, konnte aber von keiner Seite durch eine noch geeignetere Substanz ersetzt werden. Eine Vergrößerung der Einwage[1089] über 5 mg möchte Referent gerade im Falle der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nicht als Verbesserung anerkennen, wenn damit auch vielleicht einigen Schwierigkeiten ausgewichen wird. Interessant sind hingegen die Versuche, an jener heikelsten Stelle der ganzen Apparatur, an der F. Pregl den heißen Schnabel des Verbrennungsrohres mit dem Ansatzröhrchen des Chlorkalziumapparatchens mittels präparierten Gummischlauches verbindet, eine Schliffverbindung anzubringen.[1090] Nach den in dieser Richtung bereits gemachten Erfahrungen würde Referent empfehlen, die Versuche unter Beibehaltung der F. Preglschen Absorptionsapparate zu wiederholen. Im übrigen gibt A. Schoeller[1091] einen einfachen Druckregler, eine neue Konstruktion der Mariottschen Flasche, eine einfache

---

[1088] J. V. Dubsky, Chem.-Ztg. 40, 201; Chem. Zentralbl. 1916, II, 595; ferner Ber. 50, 1709 (1917). — Hingegen Ch. Gränacher, Helv. chim. acta 2, 76, (1919); Chem. Zentralbl. 1919, IV, 712.

[1089] z. B. auch L. E. Wise, Journ. Americ. Chem. Soc. 39, 2055 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 376, der mit 12 bis 22 mg zu arbeiten empfiehlt, wobei man dann mit einer empfindlichen Analysenwage das Auslangen findet.

[1090] Schrader (1917), vgl. H. Lieb, biol. A. M., Abt. I, T. 3, S 368. — E. Müller u. H. Willenberg, Journ. prakt. Chem. [2] 99, 34 (1919), verwenden überdies ein Verbrennungsrohr aus Quarzglas und benutzen die Absorptionsapparate von Blumer (Ber. 50, 1710), die nach A. Schoeller (Chem.-Ztg. 48, 371; Chem. Zentralbl. 1924, II, 508) zuverlässige Resultate geben. Außerdem arbeiten Müller u. Willenberg nur mit Sauerstoff und wägen auch die mit Sauerstoff gefüllten Absorptionsapparate. Ueber eine Vereinfachung der Apparatur sehe man F. Wrede, Ber. 55, 557 (1922), über einen Kippschen Apparat zur Entwicklung des erforderlichen Sauerstoffes A. Schoeller, Ztschr. angew. Chem. 34, 586; Chem. Zentralbl. 1922, II, 498.

[1091] Ztschr. angew. Chem. 34, 581 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, II, 176, 466.

Hohlgranate, Kupferblöcke und Mikrobrenner[1092] an. Referent hat im Besitze guter Jenaer Verbrennungsröhren und guter Verbindungsschläuche[1093] mit der Originalapparatur von F. Pregl unter den denkbar ungünstigsten Raumverhältnissen bezüglich Exaktheit und Schnelligkeit durch Monate die besten Erfahrungen gemacht. In elegantester Weise lassen sich explosive Stoffe (z. B. Pikrate) verbrennen,[1094] wenn man so lange Verbrennungsrohre benutzt, daß sich zwischen Schiffchen und Gummistopfen ein zirka 20 cm langer leerer Rohrteil befindet; in diesem Fall kann man ruhig jede besondere Maßregel außer acht lassen. Selbst eine Verpuffung, bei der die Lauge im Blasenzähler etwas zurücksteigt, schadet dem Analysenresultat nicht im geringsten. — Neue Wege eröffnet J. Lindner[1095] der organischen Elementaranalyse mit dem Versuch, die Kohlensäure und das Wasser auf titrimetrischem Wege zu bestimmen. Er läßt die Verbrennungsgase durch eigens konstruierte Absorptionsapparate streichen, deren erster mit in besonderer Weise vorbehandeltem Naphthyl-tetrachlorphosphin gefüllt ist und durch ein Schwefelsäure- oder Oelbad auf 100° oder darüber erwärmt wird; diese Verbindung entwickelt mit je einem Mol Wasser zwei Mol Chlorwasserstoff. Der entwickelte Chlorwasserstoff wird mit dem Kohlendioxyd im zweiten Absorptionsapparat in n/10-Barytlauge aufgefangen. Nach beendeter Verbrennung wird die Barytlauge zunächst mit Säure und Phenolphtalein in der Kälte (unverbrauchtes Hydroxylion), hierauf in der Hitze (Bariumkarbonat) titriert. Die Titration kann mit n/10-Lösungen und gewöhnlichen Büretten erfolgen; bei Einwagen von zirka 20 mg erübrigt sich auch der Gebrauch einer eigentlichen

---

[1092] E. Diepolder, Chem.-Ztg. 46, 455; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 298 und W. Dautwitz, ebenda 44, 963; Chem. Zentralbl. 1921, II, 338, beschreiben neue Konstruktionen des Verbrennungsgestelles. J. V. Dubsky, Ber. 50, 1713 (1917), Noorduijn, Chem. Weekblad 14, 1131 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 689 und Th. Walz, Ztschr. angew. Chem. 37, 305; Chem. Zentralbl. 1924, II, 509, elektrische Verbrennungsöfen. — Der Brenner von Appelt u. Hoffmeister, Chem.-Ztg. 48, 186; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2802, ist nach A. Schoeller, ebenda 48, 371; Chem. Zentralbl. 1924, II, 508, unvorteilhaft.

[1093] Ueber die Behandlung der Schläuche sehe man auch A. Friedrich, Ztschr. angew. Chem. 36, 481; diese Ztschr. 1, 61 (1923).

[1094] Vgl. Almström, Journ. prakt. Chem. [2] 95, 257; Chem. Zentralbl. 1917, II, 644.

[1095] Ber. 55, 2025.

Mikrowage. M. Polonovski[1096] wägt das ausfallende Bariumkarbonat. L. Hackspill und de Heeckeren[1097] verbrennen die Substanz bei 800° bis 900° mit Kupferoxyd in einem einseitig geschlossenen Quarzrohr, das nach Beschickung mit der Substanz zunächst unter Kühlung mit Kohlensäureschnee und Aceton auf einen Druck von 0,01 mm Quecksilbersäule evakuiert wurde. Die Kohlensäure wird zuerst mit dem entwickelten Stickstoff zusammen volumetrisch gemessen, hierauf durch Lauge absorbiert. Das gebildete Wasser wird mit der erwähnten Kältemischung kondensiert, dann auf Kalziumhydrid einwirken gelassen und der entwickelte Wasserstoff gemessen. Die Methode gestattet also, in einer Probe Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zu bestimmen Angewandt werden 20 bis 30 mg Substanz, doch soll man bei Verwendung von in 0,01 ccm geteilten Volumetern auch mit weniger auskommen können.

Stickstoffbestimmung: I. Nach Dumas: H. Fischer[1098] empfiehlt, statt der Makro-Lassaigne-Probe lieber gleich eine Mikro-Dumasbestimmung auszuführen, da erstere unter Umständen unsicher ist, man ferner aus dem Ergebnis der quantitativen Bestimmung sogleich ersieht, ob der gefundene Stickstoff in dem betreffenden Stoff selbst enthalten ist oder nur aus einer zufälligen Verunreinigung stammt. Der Genannte findet die Ausführungsweise nach F. Pregl jener nach J. V. Dubsky überlegen und führt zum Beweis zahlreiche Versuche an. A. Schoeller[1099] beschreibt einen Kippschen Apparat zur Entwicklung der benötigten Kohlensäure. Die Anbringung des Asbestpfropfens am Ende der reduzierten Strecke der bleibenden Rohrfüllung kann mit Vorteil (Ausschaltung der Wirkung von Verunreinigungen?) unterbleiben.[1100] F. Holtz[1101] gibt der Schicht von reduziertem Kupfer für schwierig zu verbrennende Substanzen eine Länge von 11 cm und hält sie während der Dauer der Verbrennung in Weißglut. Ein Verbrennungsrohr aus

---

[1096] Anordnung z. Halbmikrobest. des Kohlenstoffes: Bull. Soc. Chim. de France [4] 35, 414; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2722.

[1097] Compt. rend. 177, 59 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 942.

[1098] Ber. 51, 1322 (1918).

[1099] Ztschr. angew. Chem. 34, 586 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, II, 498.

[1100] Privatmitteilung von Herrn Dr. J. Vogel, Darmstadt.

[1101] Ber. 55, 1496 (1922).

Quarzglas leistet nach Angaben von verschiedener Seite gute Dienste. E. Müller[1102] ersetzt auch beim Mikrodumas die Schlauchverbindungen durch Schliffe. — Auch der Gehalt stickstoffarmer Flüssigkeiten (Lösungen), wie Milch kann nach dem Dumasverfahren ermittelt werden. G. Kraemer[1103] wägt hiezu einige Zehntelgramme der Flüssigkeit in ein Schiffchen aus Kupfer, das frisch reduziert sein muß, ein und dunstet im (Pregl schen?) Mikroexsiccator im Vakuum bei 30 bis 35° ab, worauf der Rückstand mit gepulvertem Kupferoxyd überschichtet und so ins Verbrennungsrohr eingeführt wird. (Dauer einer ganzen Bestimmung 1 Stunde.)

II. Nach Kjeldahl:[1104] Die Bestimmung des Stickstoffs durch Ueberführung in Ammoniak und Messung des letzteren wurde in den Berichtsjahren unter Benutzung der verschiedensten Arbeitsweisen von zahlreichen Autoren behandelt. Bezüglich der ersten Etappe (Umwandlung in Ammoniak) sind wohl keine großen Abweichungen festzustellen, wenn man von der Ureasemethode[1105] absieht. Die Verbrennung der organischen Substanz erfolgt entweder in einem Kölbchen[1106] oder in einem Reagenzglas.[1107] Zum Absaugen der Schwefelsäuredämpfe geben J. K Parnas und R. Wagner[1108] und L. Pincussen[1109] praktische Vorrichtungen an. Zur Beschleunigung der Oxydation werden der Schwefelsäure Kaliumsulfat und Kupfersulfat zugesetzt;[1110] I. Bang[1111] vermeidet später den Kaliumsulfatzusatz, da dieses häufig Ammoniak enthält. Bei der Bestimmung des Reststickstoffes nach Bang kann auch der Kupfersulfatzusatz unterbleiben, da die anwesende Phosphor-

---

[1102] Die Kenntnis dieser Tatsache danke ich der mir im Jahre 1921 von Herrn Prof. E. Müller freundlich gewährten Erlaubnis, die Apparate in seinem Institute zu besichtigen.

[1103] Journ. prakt. Chem. [2] 97, 59 (1918).

[1104] Siehe auch unter „Ammonium". — Zur technischen Verwendung des Mikro-Kjeldahlverfahrens sehe man u. a. W. Geilmann, Journ. f. Landw. 68, 235 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, II, 718, und diese Ztschr. 1, 61 (1923) u. 2, 169 (1924).

[1105] Siehe „Harnstoff".

[1106] F. Pregl, O. M. 113 und I. Bang, Blut. U. 13.

[1107] F. Pilch, Monatsh. Chem. 32, 26 (1911).

[1108] Biochem. Ztschr. 125, 256 (1921).

[1109] M. M. 31. — Siehe auch H. Winkler, Chem.-Ztg. 46, 785 (1922).

[1110] F. Pregl, O. M. 113.

[1111] Blut. U. 13.

molybdänsäure die Rolle des Katalysators übernimmt. Um die Oxydation rasch zu Ende zu führen, setzt I. Bang[1112] bei der Bestimmung des Gesamteiweißes zum Schlusse Kaliumpermanganat zu; L. C. Scott und R. G. Myers[1113] oxydieren Harn nach Huguet[1114] unter Zusatz von Natriumpersulfat. F. Pregl[1115] empfiehlt zur Oxydation von Eiweißkörpern Quecksilbersulfat als Katalysator. Zur zuweilen nötigen Verlängerung der Reaktionsdauer setzen Sörensen[1116] und F. Pregl[1117] etwas Glukose oder Alkohol zu. O. Folin[1118] oxydiert mit einem Gemisch von zwei bis drei Volumina Phosphorsäure auf ein Volum Schwefelsäure bei Gegenwart von Kupfersulfat. Durch Ersatz der Hauptmenge der Schwefelsäure durch Phosphorsäure wird bei nachfolgender direkter Neßlerisation das Auftreten einer Trübung (hervorgerufen durch die Anwesenheit großer Sulfatmengen) vermieden. — Was die zweite Etappe (die Bestimmung des Ammoniaks) anbelangt, so wird dieses wohl noch zumeist durch Destillation mit Lauge aus den Verbrennungsprodukten zunächst isoliert. An Destillationsverfahren könnte man etwa folgende Typen unterscheiden:

1. Bei Atmosphärendruck:

a) Unter Zusatz von Siedesteinchen (Zink): F. Pilch, l. c.

b) Unter Durchleiten oder Durchsaugen von Luft (häufig ohne Anwendung höherer Temperatur als Zimmertemperatur bzw. 30 bis 45°): Folin-Farmer.[1119]

c) Unter Durchleiten von Wasserdampf (wohl die beste Methode): F. Pregl,[1120] I. Bang,[1121] Parnas und Wagner,[1122]

[1112] Methoden zur Mikrobest. einiger Blutbestandteile 39 (Wiesbaden 1916).

[1113] Journ. Americ. Chem. Soc. 39, 1044; Chem. Zentralbl. 1917, II, 645.

[1114] Chem. Zentralbl. 1910, I, 474.

[1115] O. M. 122.

[1116] I. Bang, l. c., Seite 16 und 24.

[1117] O. M. 113.

[1118] Mit W. Denis, Journ. Biol. Chem. 26, 473; Chem. Zentralbl. 1917, I, 824.

[1119] Chem. Zentralbl. 1912, II, 760. — Vgl. Pincussen, M. M. 23, 31; Vallé und Polonovski, C. r. soc. de biologie 84, 900; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 1080; Ph. A. Kober, Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 2568 (1916); Chem. Zentralbl 1917, I, 690.

[1120] O. M. 114. Das Kühlerrohr verwendet F. Pregl entweder aus Jenaer Glas oder aus Quarzglas; F. Pilch (l. c.) gebrauchte ein Platin-

Polonovski und Valle.[1123]

d) Durch längeres Stehen bei Zimmertemperatur im allseitig geschlossenem Raum, in dem sich auch die zur Aufnahme des Ammoniaks bestimmte Säure befindet: Das Verfahren wurde von S. Wermuth[1124] in F. Emichs Laboratorium erprobt.

2. Vakuumdestillation: P. Iversen,[1125] R. V. Stanford.[1126] Das übergehende Ammoniak wird entweder titrimetrisch[1127] oder kolorimetrisch[1128] (mit Neßlers Reagenz) bestimmt. Die Titration[1129] erfolgt teils acidimetrisch, teils jodo(acidi)metrisch. Auch die Neßlerisierung[1130] soll gute und mit der titrimetrischen Methode „prinzipiell" übereinstimmende Resultate geben,[1131] wenn

---

rohr, I. Bang (Blut U. 15) empfiehlt Quarzglas und auch Silber.

[1121] Blut U. 14.

[1122] Eine Schnellmethode für Reihenuntersuchungen, bei der nur wenige (drei bis fünf) Minuten für eine Destillation benötigt werden, worauf sofort mit der nächsten Destillation begonnen werden kann: Biochem. Ztschr. 125, 253 (1921); O. M. 118.

[1123] Journ. Pharm. et Chim. [7] 24, 129; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 1255.

[1124] Diss. Universität Graz 1914. — Die ammoniakhaltige Lösung und die zum Auffangen des Ammoniaks bestimmte Säure (ev. von beiden nur je ein Tropfen) wurden entweder in einer Eprouvette eingeschmolzen oder zwischen zwei aufeinandergepreßten Schälchen (mit Schliffrändern) 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

[1125] Siehe unter „Ammonium".

[1126] Biochemical Journ. 17, 847 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1565.

[1127] F. Pilch, F. Pregl, I. Bang, l. c. — Vgl. unter „Ammonium".

[1128] Folin und Mitarbeiter usw. — Siehe weiter unten.

[1129] Man sehe bezüglich der Titrationsverfahren etwa noch: B. Sjollema und Hetterschy, Biochem. Ztschr. 84, 359 u. 371 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 473, und hiezu I. Bang, Biochem. Ztschr. 88, 416; Chem. Zentralbl. 1918, II, 472. — Ferner Abderhalden und Fodor, Ztschr. physiol. Chem. 98, 190 (1917); Chem. Zentralbl. 1917, I, 911; biol. A. M., Abt. 1, T. 3, S. 417; H. Lührig, Pharm. Zentralh. 62, 437; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 769; R. Steinbach, Ztschr. f. Biologie 75, 219 (1922); Chem. Zentralbl. 1922, IV, 478; L. Petschacher, Biochem. Ztschr. 131, 116 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 713; P. A. Hoefer und Mannheim, Biochem. Ztschr. 131, 145 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 713; V. Staněk, Listy Cukrovarnické 1920/21, 221; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 769.

[1130] J. C. Bock und St. R. Benedict, Journ. Biol. Chem. 20, 47; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1340, überprüften das Verfahren von Folin-Farmer. Weiters sehe man A. R. Ling und W. J. Price, Journ. Soc. Chem. Ind. 41, 149; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 609, und H. C. Bradley und M. S. Nichols, Journ. Biol. Chem. 33, 525; Chem. Zentralbl. 1919, II, 5.

[1131] M. M. 34.

nicht störende, zum Teil unerklärliche Einflüsse sich geltend machen. Noch vorsichtiger wird man in der Bewertung jener kolorimetrischen Methoden sein müssen, die die Kjeldahl-Lösung ohne vorherige Destillation direkt dem kolorimetrischen Vergleich zuführen.[1132] Jedenfalls verdienen diese Verfahren wegen der derart möglichen enormen Zeit- und Arbeitsersparnis ein eingehendes Studium.

III. Nach Will-Varrentrap: Al. Ionescu und Hârsovescu[1133] fangen das Ammoniak in einer Lösung von Pikrinsäure in Aether auf und wägen das Reaktionsprodukt nach Verdunstung des Aethers und Trocknen im Vakuumexsiccator.

Bestimmung der Halogene:[1134] Für die Carius-Methode gibt O. Wagner[1135] einen Bombenofen an; Holtz[1136] zieht vor, in einem Methyl-diphenylaminbad zu erhitzen. Die durch F. Pregl erfolgte Ausarbeitung einer Mikro-Methode zur Bestimmung der Halogene und des Schwefels, die sich an das Verfahren von Kopfer-Zulkowski-Lepéz anlehnt, darf wohl als bekannt vorausgesetzt werden und wird übrigens von H. Lieb[1137] neuerdings erwähnt. H. Dieterle[1138] oxydiert mit Chrom-Schwefelsäure, die entweichenden Halogene werden im Kohlensäurestrom weitergeleitet und als Silbersalze gewogen.

[1132] An Literatur über Verfahren zur direkten kolorimetrischen Bestimmung mit Neßlers Reagenz sei angeführt: Gulick, Journ. Biol. Chem. 18, 547; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1208; O. Folin und W. Denis, ebenda 26, 473, 491, 497, 501, 505 (1916); Chem. Zentralbl. 1917, I, 824, 825, 826: Best. v. NH_3 und Gesamtstickstoff im Harn, Nichtprotein-Stickstoff in Blut und Harnstoff in Harn und Blut; Scott und Myers, l. c.; R. L. Kahn, Journ. Biol. Chem. 28, 203 (1916); Chem. Zentralbl. 1917, I, 911: Best. i. d. Spinalflüssigkeit; L. Langstroth, ebenda 36, 377 (1918); Chem. Zentralbl. 1919, II, 650: Notizen zu Folins Methode; A. W. Peters, ebenda 39, 285 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, IV, 553. — Besonders sei auf das unabhängig von den amerikanischen Autoren ausgearbeitete Verfahren von D. Acél, Biochem. Ztschr. 121, 120 (1921); Chem. Zentralbl. 1921, IV, 1031, zur Bestimmung des Gesamt- und Reststickstoffes von Serum und zur Bestimmung des Harnstickstoffs in 1 bis 3 mm³ Material. verwiesen.

[1133] Bulet. Soc. de Chimie din România 4, 61 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 943.

[1134] Vgl. den anorganischen Teil unter „Chlor", „Brom" und „Jod".

[1135] Ztschr. angew. Chem. 36, 494 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 73. — Vgl. J. Donau, Monatsh. Chem. 33, 171 (1912).

[1136] Ber. 55, 1496 (1922).

[1137] Diese Ztschr. 1, 68 (1923).

[1138] Arch. d. Pharmazie 261, 73; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 518.

J. F. Mc Clendon[1139] verbrennt zur Bestimmung des Jods in Organen unter besonderen Vorsichtsmaßregeln mit Kalziumoxyd im Sauerstoffstrom; zur Jodbestimmung in Schilddrüsen veraschen R. Fabre und H. Pénau[1140] mit Aetzkali im Nickeltiegel.

Bestimmung des Schwefels: Vgl. unter „Halogenbestimmung" und unter „Schwefelsäure", ferner A. V. Sahlsted,[1141] F. W. Heyl und Fullerton,[1142] schließlich O. Wintersteiner, diese Ztschr. 2, 14.

Bestimmung des Phosphors:[1143] H. Lieb[1144] oxydierte die organische Substanz ursprünglich mit Soda und Salpeter im Sauerstoffstrome. Nun wird die Veraschung bei Phosphor- und Arsenbestimmungen von H. Lieb und O. Wintersteiner[1145] im Kjeldahlkölbchen mit Schwefelsäure und Perhydrol vorgenommen. As. Zlataroff[1146] beobachtete starke Phorsphorverluste beim Veraschen mit, oder auch ohne Schwefelsäure, wenn Stärke oder Zellulose zugegen war; er hat deshalb die Oxydation nach Neumann mit Schwefel- und Salpetersäure als das sicherste Verfahren empfohlen. Dies Verfahren wird nun auch für Mikrobestimmungen von H. v. Euler und Svanberg,[1147] von H. St. Raper,[1148] P. Iversen[1149] und von W. Grote[1150] verwandt.

Bestimmung des Arsens:[1151] H. Lieb[1152] oxydiert die organische Substanz mit Salpetersäure im geschlossenem Rohr; die Veraschung mit Schwefel- und Salpetersäure im Kjeldahlkolben

[1139] Proc. of the Soc. f. Exp. Biol. and Med. 20, 351 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1982.

[1140] Bull. de la soc. de chim. biol. 5, 341; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1985.

[1141] Skand. Arch. f. Physiol. 34, 183; Chem. Zentralbl. 1916, II, 185.

[1142] Journ. Americ. Pharm. Assoc. 12, 617; Chem. Zentralbl. 1925, IV, 519.

[1143] Vgl. den anorganischen Teil.

[1144] Biol. A. M., Abt. 1, T. 3, S. 384; O. M. 151.

[1145] Diese Ztschr. 2, 78 (1924). — Desgleichen K. Josephson und K. Sjöberg, Svensk Kem. Tidskr. 36, 267 (1924); Chem. Zentralbl. 1925, I, 128.

[1146] Biochem. Ztschr. 76, 218; Chem. Zentralbl. 1916, II, 844.

[1147] Ztschr. physiol. Chem. 112, 282; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 91.

[1148] Biochemical Journ. 8, 649 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 1191.

[1149] Biochem. Ztschr. 104, 22 (1920); Chem. Zentralbl. 1920, IV, 113.

[1150] Ztschr. physiol. Chem. 128, 254; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 568

[1151] Vgl. den anorganischen Teil und oben unter „Phosphor".

[1152] Biol. A. M., Abt. 1, T. 3, S. 388; O. M. 158.

wird unter anderen auch von A. Keilholtz und von H. Engleson (Vgl. unter „Arsen" im anorg. Teil) verwandt.

b) Konstitutionsermittlung.[1153]

Bestimmung der Methoxyl- und Aethoxylgruppe: F. Pregl[1154] erhitzt die in Stanniol eingeschlossene Substanz in einem Mikro-Zeiselapparat mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Essigsäureanhydrid oder von Phenol. Das entwickelte Methyljodid wird durch einen Kohlendioxydstrom zunächst durch eine Suspension von rotem Phosphor in Wasser und hierauf in eine alkoholische Lösung von Silbernitrat getrieben. Das Jod wird schließlich als Silberjodid im Halogenfilterröhrchen gewogen. Zur Untersuchung schwefelhaltiger Verbindungen kommt in die Waschflasche des Zeisel-Apparates angesäuerte Kadmiumsulfatlösung. H. Lieb[1155] hat für diesen Fall auch die titrimetrische Methode von Kirpal und Bühn, bei der das Methyljodid in Pyridin aufgefangen und das Jod nach Mohr titriert wird, auf den Mikromaßstab übertragen. Wertvoll wird in gewissen Fällen der Umstand, daß zwar die alkoholische Silbernitratlösung Methyl- und Aethyljodid, dagegen Pyridin der Hauptsache nach nur ersteres aufnimmt; man hat also die Möglichkeit, durch Anwendung beider Absorptionsmethoden die Methoxyl- und Aethoxylgruppen getrennt zu bestimmen. Ripper und Wohack[1156] verbrennen das gebildete Methyljodid, fangen das freigewordene Jod in Jodkaliumlösung auf und titrieren es mit Thiosulfat.

Bestimmung der Methylimidgruppen: F. Pregl und H. Lieb[1157] verfahren hiezu ganz ähnlich wie bei der Bestimmung der Methoxylgruppen. S. Edelbacher[1158] modifiziert die Preglsche Apparatur insofern, als er das Siedekölbchen aus Quarzglas herstellen läßt und durch einen Schliff mit dem übrigen Teil des Apparates verbindet. Außerdem verwendet er

[1153] Bezüglich der Molekulargewichtsbestimmung sei auf die Kapitel „Dichte" und „Druck" des allgemeinen Teiles verwiesen.

[1154] O. M. 178.

[1155] Biol. A. M., Abt. 1, T. 3, S. 535.

[1156] Ztschr. landw. Versuchswesen Oesterr. 19, 372; 20, 102; Biol. A. M., Abt. 1, T. 3, S. 547. — Man sehe noch W. Küster und W. Maag, Ztschr. physiol. Chem. 127, 190; diese Ztschr. 1, 61 (1923).

[1157] O. M. 188; Biol. A. M., Abt. 1, T. 3, S. 541.

[1158] Ztschr. physiol. Chem. 101, 280 (1918); Chem. Zentralbl. 1918, II, 403.

zwei mit Kadmiumsulfatlösung beschickte Waschflaschen. Endlich hat Edelbacher gefunden, daß die Abspaltung der Alkylgruppen durch Zusatz von 1 bis 2 Tropfen salzsaurer Goldchloridlösung derart beschleunigt wird, daß bei Anwendung einer Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,7 und Erhitzung auf 300 bis 360° durch einmalige Destillation alles Alkyl binnen 30 Minuten übergetrieben wird. H. Lieb[1159] hat die Pyridinmethode von Kirpal und Bühn auch für die Mikro-Methylimidgruppenbestimmung ausgebaut. Wegen der Eigenschaft des Pyridins, nur das Jodmethyl leicht zu absorbieren, ist dieses Verfahren hier zur Kontrolle der mit Silbernitratabsorption erhaltenen Resultate besonders wertvoll.

Bestimmung des aliphatischen Amino-Stickstoffes: D. D. van Slyke[1160] beschreibt eine neue Gasbürette für sein in F. Emichs Bericht[1161] bereits besprochenes Verfahren, das nunmehr von W. Denis und A. S. Minot[1162] zur Bestimmung des Aminostickstoffes der Milch ausgebaut wurde. O. Folin[1163] versetzt 10 ccm Blutfiltrat (nach Folin-Wu) mit einem Tropfen Phenolphtaleinlösung, hierauf mit Sodalösung bis zur schwach rötlichen Färbung, dann mit 2 ccm einer frisch bereiteten 0,5%igen Lösung von 1-2-4-naphtochinonsulfosaurem Natrium. Es wird über Nacht im Dunkeln stehen gelassen und endlich mit je 2 ccm einer Essigsäure-Natriumacetat-Lösung und einer 4%igen Thiosulfatlösung versetzt und auf 25 ccm aufgefüllt. Zum kolorimetrischen Vergleich dient eine Lösung von Glykokoll, Leuzin, Phenylalanin oder Tyrosin, von der 1 ccm (der 70 γ Stickstoff enthält) gleich wie die Probe behandelt wird. Zur Bestimmung des Aminostickstoffs in Harn entfernt Folin[1164] zunächst das Ammoniak mit Permutit.

Bestimmung der Karboxylgruppen erfolgt nach F. Pregl[1165] durch Titration mit n/45-Lauge, die auf Bernsteinsäure eingestellt ist, unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator.

[1159] l. c.

[1160] Journ. Biol. Chem. 23, 407; Chem. Zentralbl. 1916, I, 353.

[1161] Diese Ztschr. 3, 113.

[1162] Journ. Biol. Chem. 37, 353; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 117.

[1163] Ebenda 51, 377 (1922); Chem. Zentralbl. 1922, IV, 12; eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens und Anweisungen zur Darstellung der Reagenzien findet man Min. Meth. 31.

[1164] Ebenda 51, 393; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 352.

[1165] O. M. 175.

c) Bestimmung einzelner Verbindungen:

α) Aliphatische Reihe:

Hartasphalt: Auf eine Schnellmethode von J. Tausz und A. Lüttgen[1166] sei nur verwiesen.

Acetylen: E. B. Weaver[1167] leitet das zu untersuchende Gas in eine ammoniakalische Kuprochloridlösung, die Gelatine, Hydroxylaminchlorhydrat und Alkohol zugesetzt enthält, und vergleicht die durch das kolloid ausfallende Acetylenkupfer hervorgerufene Rotfärbung mit einer Standardlösung (z. B. von Chromanilbraun B, Carmoisin B und Gummi arabicum).

Methylalkohol: N. V. Bildsten[1168] hat die Widmarksche Methode zur Bestimmung von Aethylalkohol für die Bestimmung des Methylalkohols ausgebaut. In wenigen Tropfen eines Gemisches von Methylalkohol, Aethylalkohol und Wasser wäre man auch durch Bestimmung der Dichte und der Refraktion in der Lage, die prozentische Zusammensetzung zu ermitteln.[1169]

Aethylalkohol: Die Gehalte kleiner Mengen Alkohol-Wasser-Mischungen wird man am einfachsten refraktometrisch ermitteln. N. Perrakis und A. Massol[1170] titrieren mit ätherischem Oel bis zum Auftreten einer Trübung, ein Verfahren, das eventuell für die Mikroanalyse nutzbar gemacht werden könnte. M. Ripper und F. Wohack[1171] verwenden zur Alkoholbestimmung in Wein eine Modifikation ihres Verfahrens zur Bestimmung der Methoxylgruppen. Der durchschnittliche Fehler des Verfahrens beträgt bei Anwendung von 50 cmm Wein 0,1 Gewichtsprozent. Modifikationen der Methode von Nicloux geben E. M. P. Widmark[1172] und K. Yamakami[1173] an. Später

[1166] Petroleum 14, 653; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 25.

[1167] Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 352 (1916); Chem. Zentralbl. 1916, I, 1195.

[1168] Biochem. Ztschr. 146, 361 (1924); vgl. unter „Aethylalkohol" und diese Ztschr. 2, 166.

[1169] Vgl. A. E. Leach und H. C. Lythgoe, Journ. Americ. Chem. Soc. 27, 964 (1905); Chem. Zentralbl. 1905, II, 926.

[1170] Compt. rend. 178, 322; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1737.

[1171] Ztschr. landw. Versuchswesen Oesterr. 20, 102; Chem. Zentralbl. 1917, II, 83. — Vgl. auch Ph. Malvezin, Ann. des Falsifikations 16, 609 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 2477.

[1172] Skand. Arch. f. Physiol. 35, 125 (1917); Chem. Zentralbl. 1917, I, 818.

[1173] Tôhoku Journ. of. Exp. Med. 4, 275 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, II, 377.

beschreibt Widmark[1174] ein Verfahren, bei dem die auf Alkohol zu untersuchende Blutprobe (100 mg) in einem zu diesem Zwecke konstruierten Erlenmeyerkölbchen bei 50 bis 60° über Chromschwefelsäure eingetrocknet wird. Die Schwefelsäure nimmt den Alkohol quantitativ auf und der Chromatverbrauch wird jodometrisch bestimmt. Der Berechnung müssen empirische Faktoren zugrunde gelegt werden, da die Oxydation des Alkohols zu keinem einheitlichen Produkt führt. Auch müssen die Ergebnisse von Leerversuchen berücksichtigt werden.

Glycerin: M. Ripper und F. Wohack[1175] bestimmen das Glycerin in 0,5 ccm entgeisteten, mit Bariumacetat und Tannin versetzten Weines mit Hilfe ihres Verfahrens zur Methoxylgruppenbestimmung. R. Neumann[1176] verwendet zum selben Zweck einen verkleinerten Jodidapparat nach Strifar.[1177] Die Vorreinigung nach Zeisel und Fanto kann nach dem Genannten bei schwefelhaltigen Stoffen unterbleiben; die Ausführung des Verfahrens bei Gegenwart von Chloriden und von störenden flüchtigen Stoffen wird eingehend besprochen.

Cholesterin:[1178] Zur Bestimmung des Cholesterins extrahiert I. Bang[1179] zwei Proben von je zirka 100 mg Blut (in Löschpapier aufgesaugt) mit Petroläther, der nur das Cholesterin und das Neutralfett löst. Aus der einen Probe wird das Cholesterin mit Digitonin ausgefällt und durch Filtration entfernt, worauf aus beiden Proben der Petroläther nach Zusatz von Natronlauge abdestilliert wird und die Rückstände mit je 1 ccm n/10-Chromsäurelösung oxydiert werden. Die unverbrauchte Chromsäure wird jodometrisch ermittelt. Das Cholesterin ergibt sich aus der Differenz: Gesamt-Petrolätherlösliches minus Neutralfett. A. v.

[1174] Biochem. Ztschr. 131, 473 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 987. — Hiezu: Olow, ebenda 134, 407, und Bildsten, ebenda 146, 361. — H. Lüers und A. Schmal, Ztschr. f. ges. Brauwesen 47, 37; Chem. Zentralbl. 1924, II, 995, untersuchten den zeitl. Verlauf der alkohol. Gärung mit der Widmarkschen Mikromethode.

[1175] Ztschr. f. landw. Versuchswesen Oesterr. 19, 372; Chem. Zentralbl. 1916, II, 696.

[1176] Ztschr. angew. Chem. 30, 234; Chem. Zentralbl. 1917, II, 705.

[1177] Ztschr. anal. Chem. 42, 580.

[1178] Vgl. unter „Lipoide".

[1179] Blut U. 40 und 41; M. M. 80. — J. Maas, Referat, diese Ztschr. 2, 161, hält die Cholesterinbestimmung nach Bang für klinische Zwecke zu heikel.

Szent-Györgyi[1180] fällt das Cholesterin aus seiner Lösung in Aceton mit einer 2%igen Lösung von Digitonin in Alkohol. Das ausfallende Digitonid wird entweder nach dem Waschen mit Aceton, Aether, Chloroform und heißem Wasser bei 100° getrocknet und gewogen, oder gleich auf dem Filter mit Chromschwefelsäure behandelt und der Chromsäureverbrauch jodometrisch bestimmt. Bei beiden Verfahren soll der Versuchsfehler unter Anwendung von weniger als 4,5 mg Cholesterin 3% nicht überschreiten. Lichtenthaeler[1181] modifiziert das kolorimetrische Verfahren von Autenrieth und Funk,[1182] das den Vergleich der im Chloroformextrakt des mit Alkali verseiften Blutes durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure hervorgerufenen Liebermann-Burchardschen Reaktion zur quantitativen Bestimmung benutzt.

Cholesterinester: Siehe „Lipoide".

Aceton: Methoden zur Bestimmung des Acetons in Harn und Blut werden von verschiedenen Seiten angegeben. In jedem Falle wird das Aceton durch Destillation abgetrennt. Destillation aus oxalsaurer Lösung durch Luftdurchleiten ohne Erwärmen soll das präformierte Aceton liefern;[1183] beim Erwärmen (unter Zusatz von Essigsäure oder Salzsäure) destilliert auch aus Acetessigsäure abgespaltenes Aceton über. Das übergehende Aceton wird in alkalischer titrierter Jodlösung aufgefangen und nach dem Ansäuern das nicht durch Jodoformbildung verbrauchte Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Diese Arbeitsweise[1184] befolgen die Mikromethoden von M. Ljungdahl,[1185] E. M. P. Widmark,[1186] L. Pincussen und M. Floros[1187] und A. Lublin.[1188] Der

[1180] Biochem. Ztschr. 136, 107 und 112; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 389.

[1181] Min. Meth. 41. — Man sehe auch W. R. Bloor, Journ. Biol. Chem. 24, 227; 29, 437; Chem. Zentralbl. 1916, II, 773, und 1922, II, 503. ferner A. Stasiak, diese Ztschr. 2, 162.

[1182] Münch. med. Wchschr. 60, 1243 (1913); M. M. 87.

[1183] M. M. 36. — Siehe auch M. Händel, diese Ztschr. 2, 161.

[1184] O. Folin, Journ. Biol. Chem. 3, 177 (1907); Chem. Zentralbl. 1907, II, 431; vgl. auch biochem. A. M. 5, 908.

[1185] Biochem. Ztschr. 96, 345, siehe auch 83, 103; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 1033, und 1917, II, 708.

[1186] Biochemical Journ. 13, 430 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, II, 753.

[1187] Biochem. Ztschr. 125, 46 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, II, 732; M. M. 36 und 77.

[1188] Klin. Wchschr. 1, 894, 1559, 1748, 2285, und Biochem. Ztschr. 133, 626; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 352, 1160, 822, und 1923, II, 949, und IV, 138. Hiezu auch N. O. Engfeldt, Biochem. Ztschr. 144, 556; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1839; diese Ztschr. 2, 162, und A. Lublin, ebenda 2, 163.

Letztgenannte bestimmt in 0,5 bis 0,25 ccm Harn bzw. in 0,2 ccm enteiweißtem Blut nach dem Verfahren von Shaffer-Engfeldt den Gesamtaceton durch Destillation mit Essigsäure, hierauf nach Wechsel der Vorlage durch Destillation unter gleichzeitiger Oxydation mit Chromschwefelsäure den aus der β-Oxybuttersäure entwickelten Aceton. An die Arbeitsweise von Messinger-Huppert-Embden-Schmitz knüpft M. Richter-Quittner[1189] an, die Harn mit Wasserdampf unter Zusatz von Essigsäure destilliert, das Destillat wiederum mit verdünnter Schwefelsäure fraktioniert und die bis 70° unter Eiskühlung aufgefangene Fraktion mit Jod und Thiosulfat titriert. Blut destilliert Richter-Quittner nur einmal unter Luftdurchblasen. H. Lax[1190] führt die doppelte Destillation in einer Operation gleichzeitig aus, indem er 2 ccm mit Essigsäure versetzten Harn durch einen zweiten Kolben, in dem verdünnte Salzsäure zum Sieden erhitzt wurde, in eine Vorlage mit in Eis gekühltem Wasser destilliert. — Zur Titration werden von den verschiedenen Autoren n/20- bis n/200-Lösungen verwandt.

Ameisensäure bestimmt F. Wohack[1191] in Nahrungsmitteln durch Wasserdampfdestillation nach Fincke, im F. Preglschen Apparat zur Kjeldahldestillation. Die Probe kommt in ein Kölbchen, das zwischen Dampfentwickler und Kjeldahlkolben eingeschaltet wird; in den Kjeldahlkolben kommt die Aufschlämmung von 2 g Kalziumkarbonat in Wasser, in der die Ameisensäure aufgefangen wird. Von Caprin-, Caprylund Capronsäure werden nach Wohack höchstens geringe Anteile zurückgehalten. Nach Beendigung der Destillation wird die Aufschlämmung filtriert, das klare Filtrat auf eine Sublimatlösung wirken gelassen und der durch die Reduktionswirkung der Ameisensäure abgeschiedene Kalomel gewogen.

Milchsäure:[1192] F. Laquer[1193] und S. W. Clausen[1194] beschreiben Modifikationen der Ripper-Fürth-Charnaßschen[1195] Titrationsmethode zur Bestimmung der Milchsäure in

[1189] Biochem. Ztschr. 93, 163 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, II, 549.
[1190] Biochem. Ztschr. 125, 262 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, II, 1046.
[1191] Ztschr. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 42, 290 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, II, 753. Vgl. den qualitativen Teil.
[1192] Siehe auch Brugsch, Benatt, Horsters und Katz, diese Ztschr. 2, 163.
[1193] Ztschr. physiol. Chem. 116, 169 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, II, 8.
[1194] Journ. Biol. Chem. 52, 263; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 531.
[1195] Vgl. Biochem. Ztschr. 26, 199.

Harn, Blut und Muskelextrakt. M. Ripper und F. Wohack[1196] führen anschließend an die Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein (s. u.) die Bestimmung der Milchsäure im Destillationsrückstand nach Möslinger aus. C. A. Harrop jr.[1197] schüttelt 5 ccm Serum oder Gesamtblut mit 15 ccm angesäuerter Kupfersulfatlösung, versetzt nach 4 Minuten langem Erhitzen am Wasserbad und darauffolgenden Abkühlen mit einem Ueberschuß von gepulvertem Kalziumhydroxyd. Nach 30 Minuten langem Stehen wird filtriert und das Filtrat unter Eiskühlung mit der vierfachen Menge konz. Schwefelsäure und dann mit 3 Tropfen einer 5%igen Guajakollösung versetzt. Es entsteht eine Rotfärbung, die nach 20 Minuten das Maximum ihrer Intensität erreicht, worauf mit einer gleichbehandelten Probe von Zink- oder Lithiumlaktat verglichen wird. 1 bis 2 γ Milchsäure geben noch eine vergleichbare Färbung.

β-Oxybuttersäure:[1198] Zur Bestimmung der β-Oxybuttersäure in Harn oder Blut wird zunächst sämtliches Aceton aus saurer Lösung abdestilliert, worauf nach Wechsel der Vorlage durch allmähliche Zugabe von Chromschwefelsäure die β-Oxybuttersäure zu Aceton oxydiert wird, welch letzteres — wie oben beschrieben — in Jodlösung aufgefangen und titriert werden kann.[1199]

Weinsäure: Die Gesamtweinsäure des Weins bestimmen M. Ripper und F. Wohack[1200] in 2 ccm Wein nach Halenke-Möslinger; der Weinstein wird entweder titriert oder gewogen.

Flüchtige Säuren: Zur Bestimmung der flüchtigen Säuren des Weins destillieren M. Ripper und F. Wohack[1201] bis zu 2 ccm Wein aus einem 40 ccm-Kölbchen mit Wasserdampf. Die übergehende Säure wird mit n/50-Lauge und Phenolphtalein titriert.

Fettsaure Salze: Ueber die Bestimmung im Blut nach Bang siehe unter „Lipoide".

[1196] Ztschr. landw. Versuchswesen Deutschösterr. 22, 15; Chem. Zentralbl. 1919, II, 927.

[1197] Proc. of the Soc. Exp. Biol. and Med. 17, 162 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, IV, 93.

[1198] Vgl. M. M. 36.

[1199] Engfeldt, Ztschr. physiol. Chem. 99, 166; 100, 93; 112, 176. — Man sehe im übrigen die unter Aceton angegebene Literatur.

[1200] l. c.

[1201] l. c. — Man sehe auch Ph. Malvezin, Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 40, 426, und Ann. des Falsifikations 16, 609 (1923); Chem. Zentralbl. 1923, IV, 775, und 1924, I, 2477.

Mikrochemische Analyse der Fette und Oele: Das Prinzip der Fettbestimmung nach I. Bang[1202] besteht darin, daß bei der Oxydation mit Chromsäure die reduzierte Menge derselben der Lipoidmenge proportional ist. Es reduzieren nach Bang: 0,1 mg Triolein, beziehungsweise Cholesterin oder Cholesterinester 0,245 ccm n/10-Chromsäurelösung; 0,1 mg Fettsäuren 0,25 ccm und 0,1 mg Phosphatide 0,17 ccm n/10-Chromsäurelösung. I. Bang emulgiert das aus etwa 100 mg Blut stammende Fett mit Alkalihydroxyd, worauf die Oxydation mit Chromsäure ohne Schwierigkeit erfolgt. Der Chromsäureüberschuß wird jodometrisch bestimmt.[1203] Die nephelometrischen Verfahren von W. R. Bloor, Pelkan u. Allen* wie von H. I. Bing u. Heckscher** zur Bestimmung des Fettes in Blut bzw. Plasma findet G. Blix*** nicht befriedigend. Da sich in den Nephelometerwerten für Oel-, Palmitin-, Stearin- und Linolensäure je nach Fällung, Zeit und Konzentration der Suspensionen erhebliche Schwankungen zeigen, so können bei gleichem Gesamtgehalt beträchtliche Unterschiede in den Nephelometerwerten durch geringe Aenderungen in den Verhältniszahlen dieser Säuren hervorgerufen werden. Die Mikrobestimmung des Milchfettes führt O. Kurz[1204] sowohl nach Bang wie auch nach dem Verfahren von Gottlieb-Röse aus; auch H. Lührig[1205] benutzte das letztgenannte Verfahren, um den Fettgehalt in einem Kubikzentimeter Milch zu ermitteln. Ueber Halbmikro-Fettbestimmung in Butter und anderen Speisefetten schreibt ebenfalls H. Lührig.[1206] Ueber die Bestimmung der Verseifungszahl, Reichert-Meißl- und der Polenskezahl unter Anwendung kleiner Mengen von Fett oder Oel berichten

---

[1202] Blut U. 38. — Man sehe hiezu etwa E. und F. Weehuizen, Carpentier und Alting, Pharm. Weekblad 56, 810 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, IV, 770, und dieselben mit de Langen u. Schut, Med. Geneesk. Lab. Weltevreden [3] A 29, 44; ausführl. Referat: Ber. ges. Physiol. 5, 255. — Früher übte Bang ein Verfahren (Methoden zur Mikrobest. einiger Blutbestandteile 48, Wiesbaden 1916), bei dem die mit Alkohol extrahierten Fette zunächst verseift, dann nach Clark mit Kalziumchlorid filtriert wurden. — Ueber die Best. d. freien Blutfettsäuren vgl. Szent-Györgyi und Tominaga, ref. diese Ztschr. 2, 165.

[1203] Ueber die Bestimmung des Neutralfettes in Blut und die Trennung vom Cholesterin siehe unter „Cholesterin".

* Journ. Biol. Chem. 52, 191; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 301.

** Biochem. Ztschr. 149, 79; Chem. Zentralbl. 1924, II, 1719, und H. Heckscher, C. r. soc. de biologie 85, 378; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 1258.

*** Skand. Arch. f. Physiol. 46, 121; Chem. Zentralbl. 1925, I, 1773.

[1204] Diese Ztschr. 1, 78 (1923).

[1205] Milchwirtschaftl. Zentralbl. 51, 157; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 849.

[1206] Pharm. Zentralh. 63, 505 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 759. — Vgl. auch den anorganischen Teil unter „Wasser" und „Natrium".

H. Lührig[1207] und A. H. Gill und H. S. Simms.[1208] Die Bestimmung der Jodzahl nach Hübl[1208] ist nach Lührig[1207] zur Umwandlung in eine Mikromethode nicht geeignet. Doch haben sich zu diesem Zweck einerseits die Methode von Wijs[1209] auf Einwagen von 30 bis 100 mg und anderseits das Verfahren von Hanuš[1210] auf Einwagen von 10 bis 150 mg übertragen lassen.

Lipoide:[1211] E. Herzfeld[1212] ermittelt jene Verdünnung des Aetherextraktes von 1 g Substanz mit Alkohol, von der 1 ccm mit 5 ccm einer Mischung von 90 ccm 10%iger Phosphorwolframsäurelösung und 10 ccm konz. Salzsäure versetzt, eben noch eine Trübung gibt. Das Eintreten der Trübung entspricht unter diesen Bedingungen der Anwesenheit von 8 γ Lipoid + Phosphatid + Cerebrosid. — Aus dem mit Petroläther von Neutralfett und Cholesterin befreiten Blut (zirka 100 mg in Löschpapier aufgesaugt) extrahiert I. Bang[1213] die Cholesterinester, Phosphatide und Seifen mit Alkohol. In einer Probe wird dann nach Verseifung mit Schwefelsäure und Extraktion mit Petroläther durch Oxydation mit n/10-Chromsäure die Summe Cholesterinester + Phosphatide + Seifen, in einer anderen Probe nach Verseifung mit Natronlauge und Extraktion mit Petroläther, das in diesen letzteren diesmal allein übergehende Cholesterin ebenfalls durch Chromsäureoxydation bestimmt. Die Menge der Cholesterinester ergibt sich durch Division des gefundenen Cholesterins durch 0,56. Die Seifen rechnet I. Bang (da gewöhnlich nur in geringer Menge anwesend) den Phosphatiden zu. J. Maas[1214] und H. Forster[1215] erheben gegen die praktische Anwendbarkeit dieser Bang schen Methode sehr triftige Einwände.

[1207] Pharm. Zentralh. 63, 218 und 227; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 327.

[1208] Journ. Ind. and Engin. Chem. 13, 547; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 686.

[1209] R. Ernst, Seife 6, 462; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 169.

[1210] H. Lührig, Pharm. Zentralh. 63, 411; Chem. Zentralbl. 1923, II, 349.

[1211] Vgl. „Cholesterin" und „Analyse der Fette und Oele". — Randles u. Knudson, Journ. Biol. Chem. 53, 53; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 739, ermitteln den Lecithingehalt des Blutes auf dem Weg über die Phosphorsäurebestimmung im Alkohol-Aether-Extrakt.

[1212] Schweiz. med. Wchschr. 53, 797 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 2804.

[1213] Blut II. 41; Biochem. Ztschr. 91, 86; Chem. Zentralbl. 1919, II, 229; M. M. 80; Ztschr. anal. Chem. 58, 333. — Hiezu auch L. Condorelli, Rif. med. 38, 746 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 383.

[1214] Diese Ztschr. 2, 161 (1924).

[1215] Diese Ztschr. 2, 166 (1924).

Aminosäuren:[1216] H. S. Grindley, Joseph und Slater[1217] bestimmen die Aminosäuren in Futtermitteln nach van Slyke. A. Clementi[1218] verwendet die Schiff-Sörensensche Formoltitration, die nach ihm bei Anwendung von 1 mg Aminosäure sowohl bei der Titration von reinen Aminosäuren, wie auch für Polypeptide theoretische Werte liefert. Der Genannte verwendet das Verfahren zum Nachweis proteolytischer Zersetzung von Eiweißkörpern, zur Titration der monosubstituierten Aminogruppe von Aminosäuren und zur Bestimmung der beiden freien Aminogruppen des Arginins. I. Bang[1219] behandelt zirka 100 mg Blut zur Bestimmung der Aminosäurefraktion nach erfolgter Aufsaugung in Löschpapier erst mit Aether-Alkohol und extrahiert hierauf mit Phosphormolybdänsäurelösung. Die in diese übergehenden Aminosäuren und die, meist nur in geringen Mengen vorhandenen, in Aether-Alkohol unlöslichen stickstoffhaltigen Extraktivstoffe werden nach Kjeldahl zusammen bestimmt.

Eiweißstoffe:[1220] Ist der Gesamtstickstoff und der Nichteiweißstickstoff (Reststickstoff) einer Probe ermittelt, so ergibt sich aus der Differenz der Eiweißstickstoff, mithin der Eiweißgehalt derselben. Auf diese Beziehung ist eine Reihe von Methoden zur Bestimmung des Eiweißes (und auch der Eiweißfraktionen zum Teil) im Blut gegründet. Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes in 20 bis 30 mg Blut und des Reststickstoffes[1221] in 100 bis 120 mg

[1216] Vgl. unter Konstitutionsermittlung: „Aminostickstoff".

[1217] Journ. Americ. Chem. Soc. 37, 1778; Chem. Zentralbl. 1915, II, 673.

[1218] Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24, II, 51, 102 (1915); 26, I, 261; Arch. d. Farmacol. sperim. 21, 215; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1267 und 1268, und II, 201, und 1917, II, 322. — Vgl. F. v. Bernuth und Goebel, Ref. diese Ztschr. 2, 166.

[1219] Blut U. 27; M. M. 70.

[1220] Vgl. unter „Aminosäuren" und unter Elementaranalyse: „Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl".

[1221] Zur Bestimmung des Reststickstoffes in Blut, Serum usw. bedienen sich: 1. Der Bangschen Arbeitsweise (Destillation und jodo-acidimetrische Titration) unter Enteiweißung mit Alkohol: Ch. G. L. Wolf, Journ. of. Physiol. 49, 89 (1914); Chem. Zentralbl. 1915, I, 915; mit Ferrihydroxydsol und Kaliumsulfat: B. Albert, Biochem. Ztschr. 92, 397 (1918); Chem. Zentralbl. 1919, II, 475; mit Wolframsäure: L. Petschacher, Biochem. Ztschr. 142, 370 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 505. Hiezu noch I Bang und R. Hatlehoel, Biochem. Ztschr. 87, 259 (1918); Chem. Zentralbl. 1918, II, 225. — 2. Der Preglschen Arbeitsweise (Destillation und acidimetrische Titration): E. L. Kennaway (enteiweißt mit Methyl-

Blut benutzt I. Bang[1222] sein Mikro-Kjeldahlverfahren. Die Trennung des Reststickstoffes vom Bluteiweiß erfolgt nach Bang[1223] nur mittels Phosphormolybdänsäure in schwefelsaurer Lösung oder mittels Uranylacetat- (oder Chlorid-) Lösung hinreichend exakt. Vollständig gleichwertig sind auch diese beiden Eiweißfällungsmittel nicht. Bang geht derart vor, daß er das in Löschpapier aufgesaugte Blut in einem Reagenzgläschen mit einem der genannten Reagenzien stehen läßt, worauf der Reststickstoff im Extrakt bestimmt wird. P. E. Howe[1224] bestimmt Fibrinogen, Euglobulin (bzw. im Plasma Euglobulin + Fibrinogen), Euglobulin + Pseudoglobulin I, Gesamtglobuline und Gesamteiweiß durch Fällung von 0,5 ccm Serum bzw. Plasma mit Natriumchlorid-Kalziumchloridlösung, bzw. 14-, 18- und 22,2%iger Natriumsulfatlösung und Trichloressigsäure unter Thymolzusatz bei 37°, kombiniert mit der Bestimmung des Gesamtstickstoffes und des Stickstoffgehaltes der von diesen Fällungen abgezogenen klaren Zentrifugate. Hsien Wu[1225] trennt die Proteine ebenfalls im

---

alkohol), Biochemical Journ. 15, 510 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, II, 9; J. Minich (findet Enteiweißung mit Trichloressigsäure am günstigsten), Biochem. Ztschr. 142, 266 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 504. — 3. Der Destillation und nachfolgenden Neßlerisierung: A. Vallée und Polonovski (enteiweißen mit Essigsäure und Kochsalz bei 90°), C. r. soc. de biologie 84, 901 (1921); Journ. Pharm. et Chim. [7] 24, 129 (1921); Chem. Zentralbl. 1921 IV, 1080; C. M. Wilhelmj (enteiweißt mit Trichloressigsäure), Journ. of Laborat. and. Clin. Med. 7, 622 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 383. — 4. Der direkten Neßlerisierung: Folin-Denis (Enteiweißung mit Metaphosphorsäure), Journ. Biol. Chem. 26, 491 (1916); Chem. Zentralbl. 1917, I, 825; Denis und Minot (enteiweißen Milch mit $CuSO_4$ und entfernen die Laktose mit $Cu(OH)_2$), Journ. Biol. Chem. 37, 353; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 117; E. Ponder (Enteiweißung mit Wolframsäure), Biochemical Journ. 16, 368; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 785; Mandel und Steudel (desgl.), Min. Meth. 12.

[1222] Blut U. 23 und 46; M. M. 63. — Ein Halbmikroverf. Pincussen, M. M. 61.

[1223] Blut U. 23. — Die Wirkung der verschiedenen Mittel zur Enteiweißung ist, wie angedeutet, nicht identisch; auch soll das Ergebnis von der Art der eiweißhaltigen Flüssigkeiten (von der Blutsorte) abhängen. Siehe z. B. B. Sjollema und Hetterschy, Biochem. Ztschr. 84, 371 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 473, und K. Harpuder und Mond, Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 27, 54; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 15; F. Fonseca, Ref. diese Ztschr. 2, 160, und Cascao de Anciaes, ebenda.

[1224] Journ. Biol. Chem. 49, 109 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, II, 1157.

[1225] Journ. Biol. Chem. 51, 33 (1922); Chem. Zentralbl. 1922, IV, 14.

wesentlichen nach dem Verfahren von Cullen und van Slyke. Zu ihrer quantitativen Bestimmung wertet er die Farbreaktion mit seinem Phenolreagenz „Phospho-18-Molybdänwolframsäure“ [1226] kolorimetrisch aus. Verwendet man als Eiweißfällungsreagenz eine Metaphosphorsäurelösung,[1227] so werden auch die Albumosen extrahiert, man erhält also bei der folgenden Kjeldahlbestimmung die Summe Albumosenstickstoff + Reststickstoff. Durch Subtraktion des Reststickstoffes und Umrechnung findet man den Albumosengehalt. — Das Gesamteiweiß des Blutes kann annähernd aus dem Gesamtstickstoff desselben berechnet werden, da der Reststickstoff in der Regel weniger als 1% des Eiweißstickstoffes beträgt.[1228] R. Fåhräus [1229] trennt Albumin und Globulin in zirka 30 mg Serum durch Behandlung des in Löschpapier aufgesaugten Serums mit gesättigter Magnesiumsulfatlösung. Im Papier (Globulin) wird der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt; aus dem Extrakt wird das Albumin mit Phosphormolybdänsäure gefällt und im Niederschlag ebenfalls der Stickstoff bestimmt. Noch einfacher bestimmt man nach Fåhräus in einer Probe das Globulin + Albumin, in einer zweiten Probe das Globulin und erhält das Albumin aus der Differenz. T. B. Robertson [1230] bestimmt Albumin und Globulin in kleinen Serummengen aus der Refraktion vor und nach Enteiweißung, bzw. Ausfällung der einen Fraktion. F. Rohrer [1231] ermittelt die Refraktion und die Viskosität des Serums und schließt aus diesen Daten auf den Gehalt an Globulin und Albumin. Doch findet K. Gutzeit [1232] dieses Verfahren wie das interferometrische Verfahren von Hirsch für die Bestimmung des Globulins und Albumins unbrauchbar. Den Quotienten:

[1226] Ebenda 43, 189; Chem. Zentralbl. 1920, III, 739.

[1227] Wolff, Blut U. 45.

[1228] Blut U. 46.

[1229] Blut U. 47.

[1230] Journ. Biol. Chem. 22, 233; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1058. — Vgl. d. Best. des Blutfibrinogens nach G. Leendertz, Klin. Wchschr. 2, 746; Chem. Zentralbl. 1923, II, 1237.

[1231] Schweiz. med. Wchschr. 52, 555, 789 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 164.

[1232] Dtsch. Arch. f. klin. Med. 143, 238; Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 39, 397; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1688 und 2805. — Hiezu auch W. Berger und L. Petschacher, Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 36, 258; Chem. Zentralbl. 1924, I, 505.

$$\frac{\text{Albumin}}{\text{Globulin}} = \frac{\text{Globulin} + \text{Albumin}}{\text{Globulin}} - 1$$

ermittelt St. Ruszнyák[1233] im Serum auf sehr einfache Weise auf nephelometrischem Wege. 0,1 ccm Serum, aus dem mit halbgesättigter Ammonsulfatlösung die Globuline gefällt wurden, werden mit der gleichen Menge Serum, aus der mit salzsaurer Ammonsulfatlösung Globulin und Albumin gefällt worden war, verglichen. — Zur Bestimmung des Eiweißes im Harn setzt R. Weiß[1234] zu 5 ccm eines Phosphorwolframsäurereagenz so lange Harn zu, bis eine Trübung auftritt. Die zugesetzte Harnmenge enthält dann 0,1 mg Eiweiß. P. Rona und H. Kleinmann[1235] erzeugen in einer Eiweißlösung (Serumverdünnung), die mit dem gleichen Volumen 25%iger Salzsäure angesäuert worden war, durch Zusatz von sulfosalizylsaurem Natrium Trübungen, die sich sehr gut nephelometrisch auswerten lassen. Derart sind Gehalte von 0,6 bis 6 mg Eiweiß mit einem durchschnittlichen Fehler von 0,3% zu ermitteln. — Hsien Wu[1236] benutzt die „Peroxydasewirkung" des Hämoglobins, um dieses noch in 0,1 cmm Blut mit Hilfe der kolorimetrisch ausgewerteten Benzidinprobe genau zu bestimmen.

β) Kohlehydrate.

Glukose:[1237] Eine Unzahl von Publikationen beschäftigt sich mit der Bestimmung des Blutzuckers. Und zwar basieren alle diese Methoden auf der verhältnismäßig unspezifischen Reduktionswirkung des Traubenzuckers, was insofern bedauerlich ist, als in den kompliziert zusammengesetzten biologischen

[1233] Biochem. Ztschr. 133, 370 (1922); Ztschr. klin. Med. 98, 337; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2789. — Später bauten St. Ruszнyák und I. Barat, Biochem. Ztschr. 141, 476, 479 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 367, ihre nephelometrische Methode auch zur Best. des Fibrinogens und anderer Eiweißfraktionen aus. Hier könnte auch erwähnt werden, daß Fåhräus, Blut U. 48, die Best. des Fibrinogens derart ausführt, daß er zirka 50 mg in Löschpapier aufgesaugten Blutes mit äußerst verdünnter Lauge in der Kälte extrahiert und hierauf das Papier zur Best. des Fibrinogenstickstoffes nach Kjeldahl verbrennt.

[1234] Münchner med. Wchschr. 62, 1010; Chem. Zentralbl. 1915, II, 811.

[1235] Biochem. Ztschr. 140, 461 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 79.

[1236] Journ. of Biochem. 2, 173, 181, 189, 195 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1423.

[1237] Ueber die Best. des Zuckers im Wein: Ph. Malvezin, Ann. des Falsifikations 16, 609 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 2477.

Flüssigkeiten, auf welche diese Methoden angewandt werden, ja noch zahlreiche andere Stoffe von größerem oder geringerem Reduktionsvermögen vorhanden sein mögen. — 1. Bezüglich der Kupferreduktionsmethoden[1238] sei zunächst bemerkt, daß sich bei ihnen die Anwendung von trichloressigsaurem Natrium als Eiweißfällungsmittel nach D. Stiven[1239] wegen Bildung einer Kupferverbindung der Trichloressigsäure, in der das Kupfer nicht reduzierbar sein soll, verbietet. Im einzelnen könnte folgendes gesagt werden: Die alte Bangsche Methode (Extraktion des in Löschpapier aufgesaugten Blutes mit saurer Kaliumchlorid-Uranylacetatlösung, Kochen mit alkalischer Kupfersulfatlösung und Titration des durch das Kaliumchlorid in Lösung gehaltenen Kupro-Oxyds mit Jodlösung) ist wohl kaum mehr in Gebrauch.[1240] Das Verfahren wurde in den Berichtsjahren von I. Bang[1241] selbst wesentlich verbessert, indem er der alkalischen

[1238] Siehe auch G. Inghilleri, Boll. Chim. Farm. 62, 225 (1923), und U. Santi, ebenda 62, 325 (1923); beide Chem. Zentralbl. 1925, I, 140.

[1239] Biochemical Journ. 18, 19; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2388.

[1240] Ueber eine Anzahl von Fehlerquellen (Kochdauer, Stärke des Kochens, Oxydation durch den Luftsauerstoff, Titration) siehe man: I. Bang, Blut U. 30 ff.; I. Bang und Laurin, Biochem. Ztschr. 74, 298; Chem. Zentralbl. 1916, II, 111; W. Wolff, Dtsch. med. Wchschr. 41, 6; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1185; R. G. Pearce, Journ. Biol. Chem. 22, 525; Chem. Zentralbl. 1916, I, 37; O. Schumm, Ztschr. physiol. Chem. 96, 204; Chem. Zentralbl. 1916, I, 585; J. A., Schweiz. Apoth. Ztg. 54, 541; Chem. Zentralbl. 1917, I, 134; R. Ege, Biochem. Ztschr. 87, 77 (1918); Chem. Zentralbl. 1918, II, 72.

[1241] Biochem. Ztschr. 87, 248, 264 (1918); 92, 344 (1918); Chem. Zentralbl. 1918, II, 224 und 225, und 1919, II, 474; Blut U. 35; M. M. 72. — B. Oppler (Ztschr. physiol. Chem. 109, 57; 111, 68; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 4, und 1921, IV, 982), L. Pelschacher (Biochem. Ztschr. 131, 116 [1922], und 142, 370 und 377 [1923]; Chem. Zentralbl. 1923, II, 713, und 1924, I, 505) und H. Dreyfuß (Biochem. Ztschr. 150, 211: Reduktionstabellen zum neuen Verfahren von Bang) halten die Verwendung empirischer Faktoren für die Berechnung der Resultate nötig. Dagegen finden S. A. Holböll (Biochem. Ztschr. 113, 200; Chem. Zentralbl. 1921, II, 951) und A. Mertz (Ztschr. physiol. Chem. 111, 43; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 982) die Angaben Bangs vollauf bestätigt. — Ueber die Best. der Glukose im Harn siehe man ferner L. Pincussen und A. Floros, Biochem. Ztschr. 125, 44; Chem. Zentralbl. 1922, II, 732. — Des weiteren sei auf Z. Ernst und Weiß, Wiener klin. Wchschr. 34, 174; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 320, M. Rosenberg, Arch. f. exp. Pathol. und Pharmakol. 92, 153; Chem. Zentralbl. 1922, II, 977, und Ph. A. Coppens, Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 68, I, 153; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1568, verwiesen.

Kupferlösung 2 ccm einer n/100-Jodatlösung zusetzte, wodurch beim 4 Minuten währenden Kochen mit der Probe das gebildete Kuprosalz unter Reduktion der Jodsäure gleich wieder in Kuprisalz übergeführt wird. Der Zucker wird also nicht mehr durch das Kuprisalz, das nunmehr nur als Sauerstoffüberträger wirkt, sondern durch das durch die Wirkung der Luft unbeeinflußte Jodat oxydiert. Der Jodatüberschuß kann jodometrisch ohne Schwierigkeit genau bestimmt werden. Die mannigfachen Fehlermöglichkeiten des älteren Verfahrens sind damit teils eingeschränkt, teils beseitigt. — Ein dem Bangschen ähnliches Verfahren beschreibt H. Maclean.[1242] P. A. Shaffer und A. F. Hartmann[1243] untersuchten die Bedingungen zur jodometrischen Titration der Kupro- wie der Kuprisalze eingehend. Es ist ja nach beendeter Oxydation des Zuckers neben der Möglichkeit, die Menge des gebildeten Kuprosalzes zu bestimmen, auch der Weg gangbar, die Menge des überschüssigen Kuprisalzes festzustellen. Diesen letzteren Weg beschreitet auch zum Beispiel S. H. Reist,[1244] indem er das Filtrat von 0,1 ccm mit Alkohol enteiweißtem Blut (nach Verjagen des Alkohols) mit 0,3 ccm Pavyschem Reagenz[1245] erhitzt und hierauf kochend mit einer etwa 0,1%igen Glukoselösung den Ueberschuß an Kuprisalz titriert (Umschlag in farblos). A. Kowarsky[1246] fällt das Kuprooxyd nach Bertrand, löst es in saurer Ferrisulfatlösung und bestimmt das gebildete Ferrosalz durch Titration mit Permanganat. Derart soll der Traubenzucker in 0,35 ccm Blut oder 0,1 ccm Harn auf 0,01% genau zu bestimmen sein, wenn man zur Vermeidung von Verlusten bei kleinen Zuckermengen zunächst eine bekannte Zuckermenge zusetzt, die später vom gefundenen Gehalt in Abrechnung gebracht wird. G. Fontès und L. Thivolle[1247] bestimmen den

[1242] Journ. of Physiol. 50, 168; Biochemical Journ. 13, 135; Chem. Zentralbl. 1916, II, 162; 1919, IV, 719. — Siehe auch A. D. Gardner und H. Maclean, Biochemical Journ. 8, 391; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1043.

[1243] Journ. Biol. Chem. 45, 349, 365 (1921); Chem. Zentralbl. 1921, II, 775, 953; ausführl. Referat Ber. ges. Physiol. 7, 9 (1921). — Vgl. M. Traube, Ber. 17, 1064 (1884), der zu denselben Ergebnissen kommt.

[1244] Schweiz. med. Wchschr. 51, 419; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 1056.

[1245] Fehlingsche Lösung mit einem Ammoniakzusatz. Vgl. Sahli, Dtsch. med. Wchschr. 1905, 1417.

[1246] Dtsch. med. Wchschr. 45, 188; Chem. Zentralbl. 1919, II, 475.

[1247] C. r. soc. de biologie 84, 669 (1921); Chem. Zentralbl. 1921, IV, 320; Ztschr. anal. Chem. 63, 218 (1923). — P. Spehl, C. r. soc. de biologie

reduzierenden Zucker in 1 ccm Blut oder Rückenmarksflüssigkeit molybdo-manganimetrisch, indem sie die nach Folin und Wu erhaltene Blaufärbung mit Kaliumpermanganat titrieren. Das kolorimetrische Verfahren von O. Folin und Hsien Wu[1248] (2 ccm Filtrat von enteiweißtem Blut werden mit alkalischer Kupferlösung gekocht, das Kuprooxyd mit Phosphorwolframsäure - Phosphormolybdänsäure oxydiert und die hiebei auftretende Blaufärbung mit einer gleichbehandelten Zuckerstandardlösung verglichen) scheint sehr beachtenswert. O. Folin und H. Berglund[1249] haben die Methode auch auf Harn angewandt, der zur Entfernung der Farbstoffe, der Harnsäure, des Kreatinins und Kreatins, vorher mit einer Fullerschen Erde behandelt wird. V. E. Rothberg und F. A. Evans[1250] verdünnen die Untersuchungsflüssigkeit nach Entwicklung der Färbung derart, daß die Intensität der Färbung jener des Standards möglichst nahe kommt, worauf eine genaue kolorimetrische Vergleichung erfolgen kann. Die Verdünnung der Probelösung wird rechnerisch berücksichtigt; der Gebrauch zahlreicher Vergleichslösungen wird derart vermieden. S. Morgulis, A. C. Edwards und Legget[1251] verwenden statt des W-Mo-P-Reagenz von Folin und Wu das Harnsäurereagenz von Benedict.[1252] — R. Goiffon und Nepveux[1253] enteiweißen Blut,

90, 638; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2725, modifizierte das Verfahren durch Anwendung eines Ueberschusses an Kupfer-Weinsäure-Reagenz, Ausführung einer Kontrollprobe und Vergleich mit einer austitrierten Lösung. Endpunkt der Titration: Rosafärbung. — Vgl. auch P. Fleury und Boutot, Bull. soc. de chim. biol. 5, 148 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, II, 91.

[1248] Journ. Biol. Chem. 38, 106; 41, 367 (1920); Chem. Zentralbl. 1920, IV, 461; Ztschr. anal. Chem. 63, 206 (1923); M. M. 76; Min. Meth. 37. — Ueber Modifikationen des Verfahrens sehe man: E. Ponder und L. Howie, Biochemical Journ. 15, 171; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 229, E. J. Baumann und Isaacson, Journ. of Laborat. and Clin. Med. 7, 357; ausführl. Referat Ber. ges. Physiol. 13, 458, H. O. Pollock und Mc. Ellroy, Americ. Journ. of the Med. Sciences 163, 571; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 739, ausführl. Referat Ber. ges. Physiol. 14, 40, E. G. Bleakley Calvert, Biochemical Journ. 17, 117 (1923); Chem. Zentralbl. 1923, II, 1237, und Boom und Woensdregt, Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 67, II, 867 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1423.

[1249] Journ. Biol. Chem. 51, 209; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 15.

[1250] Ebenda 58, 435 und 443 (1923); Chem. Zentralbl. 124, I, 2896.

[1251] Journ. of Laborat. and Clin. Med. 8, 339; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 635.

[1252] Siehe unter „Harnsäure".

[1253] C. r. soc. de biologie 83, 121; Chem. Zentralbl. 1920, II, 722.

bzw. Liquor cerebrospinalis, nach Bang, bzw. reinigen Harn durch Pateins Reagenz, lösen den nach Bertrand erhaltenen Kupro-Oxydniederschlag (nach dem Abfillrieren und Waschen) in Salzsäure, worauf durch Zusatz von Weinsäure und Kaliumferrocyanid eine Färbung durch kolloides Kupferferrocyanid erzielt wird, die mit einer Vergleichslösung kolorimetrisch verglichen wird. — 2. Hypojodit oxydiert Glukose nach der Gleichung: $CH_2(OH).(CH.OH)_4CHO + J_2 + 3\,NaOH \rightarrow CH_2(OH).(CH.OH)_4.COONa + 2\,NaJ + 2\,H_2O$. R. Willstätter und Schudel[1254] bestimmen derart Aldehydzucker (Glukose) neben Fruktose und Saccharose, indem sie mit der zwei- bis vierfachen der erforderlichen Menge n/10-Jodlösung versetzen, unter Umschütteln das etwa Eineinhalbfache der erforderlichen Menge n/10-Natronlauge zutropfen, hierauf 12 bis 20 Minuten stehen lassen, und dann das nichtverbrauchte Jod nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit Thiosulfat zurücktitrieren. 10 mg Glukose in 0,1%iger Lösung konnten mit einem relativen Fehler von weniger als 1,5% bestimmt werden; bei Mengen von 1 mg Glukose in 0,01%iger Lösung stieg der relative Fehler der Einzelbestimmung bis 9%. In der Regel scheinen zu niedrige Resultate erhalten zu werden. I. Bang[1255] konnte das Verfahren auch auf Mengen von 0,1 bis 0,5 mg Zucker anpassen, erhielt aber im Blut viel zu hohe Zahlen. — 3. Oxydation mit Chromsäure: Ein derartiges Verfahren wird von D. G. Cohen-Tervaert[1256] zur Bestimmung von Glukose, Laktose und Maltose (Blut wird mit Phosphorwolframsäure enteiweißt) vorgeschlagen. Der Genannte geht dabei ganz analog vor wie I. Bang bei der Bestimmung der Fettstoffe, und zwar hat er festgestellt, daß je 0,1 mg Glukose, Laktose, bzw. Maltose 0,123, 0,133, bzw. 0,134 ccm n/10-Chromsäurelösung verbrauchen. Das Reduktionsvermögen des Blutes wird mit diesem Verfahren (wie wohl nicht anders zu erwarten) höher als mit den Kupferreduktionsmethoden gefunden.. — 4. Das Verfahren von H. C. Hagedorn und Jensen,[1257] beruhend auf der Oxydation der Glukose

---

[1254] Ber. 51, 780 (1918).

[1255] Biochem. Ztschr. 92, 344.

[1256] Ztschr. physiol. Chem. 110, 41; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 461. — Hiezu Polonovski, C. r. soc. de biologie 86, 853; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 530.

[1257] Ugesk Laeger 80, 1217; Biochem. Ztschr. 135, 46; 137, 92; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 354 und 490. Siehe auch A. Rosenthal, Biochem.

durch Ferricyanid, scheint zur Bestimmung des Blutzuckers sehr geeignet. Die Enteiweißung erfolgt mit Zinkhydroxyd, zur Oxydation wird mit 2 ccm n/200-Ferricyanidlösung und 2 ccm n/10-Sodalösung bei einem Gesamtvolumen von 14 ccm 15 Minuten am Wasserbad erhitzt. Dann werden 3 ccm einer Lösung von 5 g Jodkalium, 10 g Zinksulfat und 50 g Chlornatrium in 200 ccm Wasser zugefügt, mit 2 ccm 3%iger Essigsäure angesäuert und das gebildete freie Jod mit n/200-Thiosulfatlösung titriert (Indikator: 2 Tropfen einer Lösung von 1 g Stärke in 100 ccm gesättigter Chlornatriumlösung). Aceton und β-Oxybuttersäure stören nicht, doch reduzieren Harnsäure und Kreatinin das Ferricyanid sehr stark und werden zu mehr als 50% ihrer Menge als Glukose gefunden. — 5. Kolorimetrische Methoden, die auf der Reduktion der Pikrinsäure zu Pikraminsäure beruhen: St. R. Benedict und W. G. Lyle[1258] bringen zu 2 ccm mit Natrium- oder Lithiumoxalat versetzten Blutes eine Natriumpikrat-Pikrinsäurelösung, schütteln durch, filtrieren und geben zu 8 ccm des auf 25 ccm gebrachten Filtrates 1 ccm einer 20% Sodalösung, und erwärmen 10 Minuten im kochenden Wasserbad. Zum kolorimetrischen Vergleich der entstehenden Rotfärbung kann alkalische Pikraminsäure - Pikrinsäurelösung oder Kaliumbichromatlösung oder eine gleichbehandelte Glukoselösung von bekanntem Gehalt

Ztschr. 133, 469 (1922). — K. Dresel und H. Rothmann, Biochem. Ztschr. 146, 538; diese Ztschr. 2, 166, finden diese Methode der Bangschen, mit der sie sehr vertraut sind, überlegen. Sie ändern das Verfahren insofern ab, als sie die Blutmenge nach Bang in Löschpapier aufgesaugt wägen, das Blättchen dann in die Zinkhydroxydlösung bringen und drei Minuten kochen. Man sehe ferner die Modifikation von A. H. J. Hintzen u. F. S. P. van Buchem, Nederl. Tijdschr. Geneeskde. 69, I, 974; Chem. Zentralbl. 1925, I, 1893.

[1258] Journ. Biol. Chem. 34, 203 (1918); Chem. Zentralbl. 1919, II, 84; Min. Meth. 39. — Es ist dies eine Modifikation des ursprünglich von R. C. Lewis und St. R. Benedict, Journ. Biol. Chem. 20, 61; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1344, ausgearbeiteten Verfahrens. Ueber weitere Modifikationen sehe man: G. R. Pearce, Journ. Biol. Chem. 22, 525; Chem. Zentralbl. 1916, I, 37; Myers und Bailey, ebenda 24, 147; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1198, und M. Smith, Journ. of Laborat and Clin. Med. 7, 364; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 576. — St. R. Benedict und Osterberg, Journ. Biol. Chem. 48, 51; Chem. Zentralbl. 1922, II, 238, wandten die Methode auf mit Knochenkohle vorbehandelten Harn an. M. R. Coe und Bidwell, Journ. Assoc. Official. Agricult. Chemists 7, 297; Chem. Zentralbl. 1924, II, 1522, empfehlen sie zur Bestimmung kleiner Mengen Zucker oder Stärke in Nahrungs- und Futtermitteln.

verwandt werden. S. Morgulis und Jahr[1259] fanden, daß Kreatinin wie Glukose reagiert, das Resultat daher erheblich beeinflußt. Nach W. Mestrezat u. Garreau[1260] stört Kreatinin erst in Mengen von mehr als 10 bis 15 Promille; auch soll Eiweiß nicht in größerer Menge als 1 Promille zugegen sein. — 6. Ein kolorimetrisches Verfahren, beruhend auf der Reduktion der Dinitrosalicylsäure, beschreiben J. B. Sumner und Mitarbeiter.* 1 ccm Harn wird im Reagenzglas mit 3 ccm einer Lösung, die in 1180 ccm 8·8 g Dinitrosalicylsäure, 255 g Seignettesalz und 13·5 g karbonatfreies Natriumhydroxyd enthält, 5 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt, dann je nach der Farbtiefe auf 25,50 oder 100 ccm verdünnt und mit einer gleichbehandelten 0·1%igen Glukoselösung oder einem Dauerstandard aus Dinitrosalicylsäure und Eisen-ammonalaun verglichen. Bei normalem Harn und bei niedrigen Zuckergehalten muß die durch die Harnsäure und die höherwertigen Phenole verursachte Reduktion berücksichtigt werden. — Abschließend könnte etwa bemerkt werden, daß Höst und Hatlehoel[1261] bei einer vergleichenden Untersuchung der Methoden von Bang-Hatlehoel, von Hagedorn und Jensen, von Lewis-Benedict-Myers-Bailey und von Folin-Wu zu dem Resultat kommen, daß es unsicher ist, ob irgend eine dieser Methoden nur die Glukose angibt; sicher erscheint den Genannten, daß dies bei den beiden letztgenannten Verfahren bei Anwendung auf Diabetiker mit Hyperglykämie nicht der Fall ist.

Laktose:[1262] Zur molybdo-manganimetrischen Bestimmung derselben in 1 ccm Milch gehen Fontès und Thivolle[1263] derart vor, daß sie die Eiweißstoffe mit verdünnter Patein'scher Lösung (Quecksilbernitrat) fällen, aus dem Filtrat das Quecksilber durch Einlegen von Kupfer-

[1259] Journ. Biol. Chem. 39, 119, Chem. Zentralbl. 1920, IV, 568.

[1260] Bull. soc. de chim. biol. 5, 41 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, II, 92.

* Mit Graham, Journ. Biol. Chem. 47, 5, und mit Noback, ebenda 62, 287; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 772, und 1925, I, 1351.

[1261] Journ. Biol. Chem. 42, 347; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 462. — Man sehe auch: Cohen Tervaert, Nederl. Tijdschr. Geneeskd. 65, II, 857, A. Foyer, ebenda 65, II, 866, beide Chem. Zentralbl. 1921, IV, 772. Nach G. H. Moates und Keegan, Journ. of Laborat. and Clin. Med. 8, 825 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, II, 91, hat sich die Zuckerbestimmung nach Lewis-Benedict in der Cerebrospinalflüssigkeit am besten bewährt.

[1262] Vgl. unter „Glukose".

[1263] Bull. soc. de chim. biol. 4, 23 (1922); Chem. Zentralbl. 1922, II, 588; Ztschr. anal. Chem. 63, 319 (1923).

streifen entfernen und hierauf wie unter Glukose angedeutet weiter verfahren.

Saccharose:[1262] A. R. Rose[1264] invertiert durch 10 Minuten langes Erhitzen mit Pikrinsäure am Wasserbad und bestimmt Glukose und Fruktose zusammen auf Grund des Reduktionsvermögens gegen Pikrinsäure,[1262] wobei das spezifische Reduktionsvermögen der Fruktose gleich dem der Glukose ist.

Zellulose: Zur mikroanalytischen Bestimmung der Kupferzahlen der Zellulosestoffe könnte man sich vielleicht der Molybdo-manganimetrie bedienen.[1265]

γ) Cyanverbindungen.

Cyanwasserstoffsäure, Cyanide (Rhodanwasserstoffsäure):[1266] H. Brunswik[1267] führt die durch Ansäuern oder Fermentierung freigemachte Blausäure bei 35° durch einen Strom reiner Kohlensäure in eine schwach angesäuerte Silbernitratlösung über. Das ausfallende Silbercyanid wird im Pregl'schen Halogenfilterröhrchen gesammelt und gewogen. — M. Jacoby[1268] schlägt die Titration des Kaliumcyanids mit Sublimat vor; als Indikator dienen zugesetzte rote Blutzellen, die einen Sublimatüberschuß durch eintretende Hämolyse (Strukturvergiftung) anzeigen. Die jodometrische Titration der Blausäure nach L. Rosenthaler und K. Seiler[1269] gibt noch mit Mengen von einigen Hundertstelmilligrammen Cyanwasserstoffsäure eine relative Genauigkeit von mehr als 3%. Etwa von derselben Genauigkeit scheint auch das jodometrische Verfahren von E. Schulek[1270] zur Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure und der Rhodanwasserstoffsäure — eventuell nach vorhergehender Trennung der beiden Säuren. P. Lavialle und Varenne[1271] versetzen die blausäurehaltige Flüssigkeit in der Kälte mit soviel Kalziumpolysulfidlösung, daß deutliche Gelbfärbung eintritt, und verdampfen nach 15 Minuten auf dem Wasserbad zur Trockne. Der

[1264] Journ. Biol. Chem. 46, 529; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 228.

[1265] Vgl. Gault, Brindaban und Mukerji, Compt. rend. 178, 711; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1982.

[1266] Siehe auch A. Viehoever und C. O. Johns, Journ. Americ. Chem. Soc. 37, 601; Chem. Zentralbl. 1915, II, 49.

[1267] Siehe diese Zschr. 1, 31.

[1268] Biochem. Zschr. 76, 321; Chem. Zentralbl. 1916, II, 932.

[1269] Zschr. anal. Chem. 62, 388 (1923); diese Zschr. 1, 59.

[1270] Zschr. anal. Chem. 62, 337 (1923); diese Zschr. 1, 59.

[1271] Journ. Pharm. et Chim. [7] 17, 97; Chem. Zentralbl. 1918, I, 1074.

Rückstand wird mit 5 ccm Wasser aufgenommen, mit 5 Tropfen Schwefelsäure (1 : 4) angesauert, und dann bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung Kalziumkarbonat zugesetzt. Nun wird filtriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Wieder wird mit 0,25 bis 1 ccm Wasser aufgenommen, mit 1 bis 4 Tropfen Schwefelsäure (1 : 4) angesäuert und 5%ige Ferrisulfatlösung zugegeben. Endlich wird mit n/100- oder n/500-Silbersulfatlösung zur Entfärbung titriert. Absolute Chlorfreiheit aller Reagenzien ist natürlich Bedingung; dann sind Mengen von 0,01 mg HCN noch mit einer Genauigkeit von 5% zu ermitteln. — I. M. Kolthoff[1272] führt die Blausäure mit Natriumtetrathionat in Rhodan über und kolorimetriert die Ferrirhodanatfärbung.

δ) Kohlensäurederivate.

Harnstoff: 1. Eine gravimetrische Methode zur Bestimmung des Harnstoffes in Blut, basierend auf der Fällung als Dixanthylharnstoff nach Fosse[1273] wird von M. Nicloux und G. Welter[1274] beschrieben. Die Genannten enteiweißen 0,3 bis 1 ccm Serum mit dem Reagenz von Tanret (3,6 g K) + 1,35 g $HgCl_2$ + 80 ccm H_2O + 20 ccm Eisessig) und fällen 1 ccm, das ist $^1/_7$ bis $^1/_2$ des Filtrates, mit einer 5%igen Lösung von Xanthydrol in Methylalkohol; der Dixanthylharnstoff wird im Mikro-Neubauer-Tiegel gesammelt und gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Genauigkeit 1 bis 3% relativ. Das Verfahren wurde von den Genannten auch zur Bestimmung des Harnstoffes in Lymphe und Rückenmarksflüssigkeit angewandt.[1275] Ein Zusatz von Mercuricyanid zum Serum (nicht zum Gesamtblut) stört nach G. Fontès und G. Welter[1276] die Bestimmung nicht und hält die Menge des Harnstoffes durch einen Monat unverändert. Die Gegenwart von Arzneistoffen, wie Antipyrin und Veronal, kann nach R. Fabre[1277] bei dieser Methode zu falschen Resultaten Anlaß geben. — 2. Eine

[1272] Ztschr. anal. Chem. 63, 188 (1923); diese Ztschr. 2, 71.

[1273] R. Fosse, Robyn und François; Compt. rend. 159, 367; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1090.

[1274] Compt. rend. 173, 1490 (1921); C. r. soc. de biologie 86, 161; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 217 und 739; Ztschr. anal. Chem. 63, 80; M. A. Q. O. 210.

[1275] C. r. soc. de biologie 87, 584; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 1125.

[1276] Ebenda 87, 586; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 1125.

[1277] Bull. soc. chim. biol. 5, 125; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2725.

Reihe von Methoden überführt den Harnstoff in Ammoniak und bestimmt dessen Menge. Dabei ist stets im Auge zu behalten, daß z. B. in Blut, Harn bereits Ammoniak präformiert enthalten ist.[1278] Dieses muß entweder vor der Bestimmung des Harnstoffes entfernt werden[1279] oder ist gesondert zu bestimmen und in Abrechnung zu bringen; in Fällen, wo der Ammoniakgehalt gering (gegenüber dem Harnstoffgehalt) oder konstant ist, kann er vernachlässigt, bzw. rechnerisch berücksichtigt werden. Die Ueberführung in Ammoniak kann erfolgen durch: a) Verseifung, b) Verbrennung nach Kjeldahl, c) Fermentierung. — Ad a: Ch. G. L. Wolf[1280] enteiweißt Blut mit Alkohol und verseift das Filtrat nach Folin[1281] mit festem Kaliumacetat und Essigsäure (Destillation und jodo-acidimetrische Titration). O. Folin und Hsien Wu[1282] führen den Harnstoff von 5 ccm Blutfiltrat durch 10 Minuten währendes Erhitzen mit 1 ccm n-Schwefelsäure im Autoklaven auf 150° in Ammoniak über. Das Ammoniak wird hierauf entweder nach Destillation im Luftstrom oder direkt mit Neßlers Reagenz kolorimetrisch bestimmt. — Ad b: Das Kjeldahl-Verfahren zieht I. Bang[1283] zur Bestimmung des Harnstoffes in Blut heran. 100 bis 120 mg Blut werden in Löschpapier aufgesaugt, mit Aether-Alkohol extrahiert, der Extrakt nach Kjeldahl verbrannt, und das gebildete Ammoniak nach Destillation jodo-acidimetrisch titriert. — Ad c: Eine ganze Reihe von Autoren beschäftigt sich mit dem sogenannten Ureaseverfahren,[1284] das darauf beruht, daß der Harnstoff durch das im Sojabohnenmehl enthaltene Ferment Urease[1285] bei etwa 15 Minuten langem Stehen bei 50° quantitativ in Ammonkarbonat übergeführt wird. Die Wirkung der Urease wird durch Zusatz eines

[1278] Nach Henriques und Gottlieb, Ztschr. physiol. Chem. 138, 254; Chem. Zentralbl. 1924, II, 2593, soll Blut kein Ammoniak präformiert enthalten.

[1279] Gad-Andresen, Biochem. Ztschr. 99, 1 (1919).

[1280] Journ. of Physiol. 49, 89 (1914); Chem. Zentralbl. 1915, I, 915.

[1281] Journ. Biol. Chem. 11, 507; Chem. Zentralbl. 1912, II, 761.

[1282] Journ. Biol. Chem. 38, 81 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, IV, 460; Min. Meth. 18.

[1283] Blut U. 25; M. M. 69; J. A., Schweiz. Apoth. Ztg. 54, 541, 557 (1916); Chem. Zentralbl. 1917, I, 134.

[1284] E. K. Marshall jun., Chem. Zentralbl. 1913, II, 1827. — Beschrieben z. B. in den M. M. 24, 68, und Min. Meth. 15.

[1285] Eine Vorschrift z. Darst. einer gereinigten, völlig und schnell löslichen Urease gibt z. B. G. Humbert, C. r. soc. de biologie 90, 607; Chem. Zentralbl. 1924, II, 342. Vgl. Revoltella, ref. diese Ztschr. 2, 160.

passenden Puffergemisches (Phosphat) gefördert. D. D. van Slyke, Zacharias und Cullen[1286] behandeln derart Harn, Blut und Spinalflüssigkeit und destillieren das Ammoniak durch 20 Minuten währendes Luftdurchsaugen in vorgelegte Säure über; die Bestimmung des Ammoniaks erfolgte anfangs acidimetrisch, später durch Neßlerisieren. A. Hahn und Saphra[1287] neutralisieren je zwei Proben von 1 ccm Harn gegen Methylorange, versetzen die eine Probe mit Urease, beide Proben mit 5 Tropfen Toluol, verschließen und lassen 20 Stunden stehen. Hierauf werden beide Proben mit n/10-Salzsäure titriert. Die Differenz aus den Ergebnissen der beiden Titrationen entspricht dem aus Harnstoff gebildeten Ammonkarbonat. B. v. Horvath und Kadletz[1288] haben nach dieser Methode keine befriedigenden Resultate erhalten. Sie führen dies auf Ammoniakverluste zurück und modifizieren daraufhin das Verfahren insofern, als sie in den Erlenmeyerkolben, in dem sich die neutralisierte Harnprobe befindet, ein zylindrisches Gefäßchen von 6 ccm Inhalt, mit 4 ccm n/10-Salzsäure beschickt, einhängen, worauf der Kolben verschlossen wird. Nach 24stündigem Stehen wird sowohl der Kolbeninhalt wie jener des eingehängten Gefäßchens zurücktitriert. R. Bahlmann[1289] behandelt 0,4 ccm Blut mit Urease, destilliert das gebildete Ammoniak ab und titriert es jodo-acidimetrisch. Das Titrationsergebnis einer gleichen Menge Blut, die nicht fermentiert wurde, wird in Abrechnung gebracht. Die direkte Neßlerisation des Ammoniaks in Harn und Blut brachten zuerst O. Folin und W. Denis[1290] in An-

[1286] Disch. med. Wchschr. 40, 1219 (1914); Journ. Biol. Chem. 19, 211 (1914); Chem. Zentralbl. 1915, I, 1094. — Slyke und Cullen, Journ. Biol. Chem. 24, 117; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1200. — Siehe auch C. H. Fiske, Journ. Biol. Chem. 23, 455 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 722, ferner O. Folin und H. Wu, ebenda 38, 81; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 460, und C. M. Hindmarsh und H. Priestley, Biochemical Journ. 18, 252; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2460. — Ueber die Anwendung des Verfahrens auf Milch: W. Denis und A. S. Minot, Journ. Biol. Chem. 37, 353; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 117.

[1287] Disch. med. Wchschr. 40, 430 (1914); Chem. Zentralbl. 1915, I, 1094. Hiezu A. Hahn, ebenda 41, 134; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1230, und E. K. Marshall jun., Chem. Zentralbl. 1913, I, 2069.

[1288] Disch. med. Wchschr. 42, 414; Chem. Zentralbl. 1916, I, 997.

[1289] Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 64, I, 473; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 3.

[1290] Journ. Biol. Chem. 26, 501 und 505 (1916); Chem. Zentralbl. 1917, I, 826.

wendung. Sie fermentieren die Probe zunächst, entfernen dann durch die folgende Enteiweißung mit Metaphosphorsäure gleichzeitig das Sojabohnen-Material; durch Schütteln mit Blutkohle wird das Kreatinin adsorbiert, wonach die kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks erfolgen kann. O. Folin und G. E. Youngburg[1291] fanden dann später, daß bei Verwendung eines besonders gereinigten, stickstoffreien Ureasepräparats die Reinigung mit Blutkohle unterbleiben kann. Der kolorimetrische Vergleich erfolgt gegen eine ebenfalls mit Urease versetzte Ammonsulfat-Standardlösung. Auch Myers[1292] behandelt das Oxalatblut direkt mit Urease, entfernt dann die Eiweißkörper nach Folin-Wu und neßlerisiert die Lösung. Eine Kombination des Ureaseverfahrens mit der gasvolumetrischen Bestimmung des Ammoniaks beschreibt K. L. Gad-Andresen.[1293] Das Verfahren wird auf Blut (0,1 bis 0,05 ccm), Sekrete und Gewebe angewandt; das volumetrische Verfahren ist unter „Ammonium" im anorganischen Teil beschrieben. — 3. Die Titration des Harnstoffes mit Bromlauge wird in einem Halbmikroverfahren von Golse[1294] zur Anwendung gebracht. 10 ccm Blut oder Rückenmarksflüssigkeit (bzw. 0,5 ccm Harn) werden mit Trichloressigsäure enteiweißt, aus dem Filtrat der Harnstoff mit Patein scher Lösung gefällt, der gereinigte Niederschlag in Essigsäure gelöst, mit Natronlauge alkalisch gemacht, und nun mit Hypobromitlösung versetzt und einige Minuten mit dem Glasstab gerührt. Jetzt wird Kaliumjodid zugegeben, mit Essigsäure angesäuert und der Bromitüberschuß mit Thiosulfat gemessen. Der Wirkungswert der Hypobromitlösung wird in einem Parallelversuch auf dieselbe Weise ermittelt. Bezüglich der Mitbestimmung von Ammoniak, Harnsäure usw. bei diesem Verfahren sehe man unter: — 4. Gasvolumetrische Methoden, basierend auf der Oxydation des Harnstoffes mit Bromlauge: L. Ambard und F. Schmid[1295]

[1291] Ebenda 38, 111 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, IV, 462.

[1292] Practical Chemical Analysis of Blood 35 (1921); Min. Meth. 18. Hiezu etwa noch J. S. Kleiner, Proc. of the Soc. Exp. Biol. and Med. 19, 195; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 923.

[1293] Journ. Biol. Chem. 51, 373 (1922); Chem. Zentralbl. 1922, IV, 13.

[1294] Bull. soc. pharm. de Bordeaux 56, 188; Chem. Zentralbl. 1919, II, 651. Hiezu B. Pohorecka-Lelesz, Bull. Soc. Chim. Biol. 6, 773 (1924); Chem. Zentralbl. 1925, I, 140, und J. Golse, ebenda 7, 167; Chem. Zentralbl. 1925, I, 2102.

[1295] C. r. soc. de biologie 87, 1374 (1922); L. Ambard, Presse med. 31, 753 (1923); Chem. Zentralbl. 1923, II, 1100, und 1924, II, 378. — Man sehe

beschreiben ein Ureometer, das gute Messungen mit einer entwickelten Gasmenge von 0,1 ccm gestattet. Das Ureometer von B. Douris[1296] vermeidet die Verwendung des Quecksilbers als Sperrflüssigkeit und gestattet auf 0,02 ccm genau abzulesen. L. Condorelli[1297] beschickt ein Röhrchen mit 1 ccm Serum und Trichloressigsäure und bringt es in eine Flasche, in der sich 10 ccm Bromlauge befinden Ein seitlicher Hahn der Flasche führt zu einer in Wasser eintauchenden Meßpipette. Der Tubus der Flasche wird geschlossen, die Pipette mit der Flasche verbunden und eingestellt, umgeschüttelt und die entwickelte Gasmenge abgelesen. Diese gewiß recht einfache Anordnung dürfte gute Dienste leisten. Gad-Andresen[1298] entfernt aus Blut und Sekreten die Proteine durch Kochen mit natriumacetathaltiger n/100-Essigsäure und nimmt hierauf im Filtrat die Umsetzung mit der Bromlauge in Kroghs Mikrorespirometer vor. Die Anwesenheit von Harnsäure und Ammoniak bedingt rechnerische Korrekturen; Kreatin und Kreatinin sind im Blut in so geringer Menge anwesend, daß ihr Einfluß vernachlässigt werden kann. Für Blut, Galle, Schweiß und Milch wurde mit dem Ureaseverfahren von Cullen und Slyke gute Uebereinstimmung erzielt, nicht dagegen bei Muskelgewebe, in dem Stoffe wie Kreatin in größerer Menge vorkommen. Aehnlich verwandte schon früher R. Siebeck[1299] zur Messung der Druckänderung bei konstantem Volum ein Barcroftsches Manometer. Zur Anwendung kamen 0,2 ccm Blut, die mit Trichloressigsäure enteiweißt wurden. Th. J. J. H. Meuwissen und van Ruyven[1300]

---

auch die Ureometer von Mestrezat, Journ. pharm. et Chim. [7] 10, 100 (1914), und von A. Szili, Dtsch. med. Wchschr. 48, 1278 (1922). Abbildungen der beiden Apparate findet man auch im Chem. Zentralbl. 1915, I, 1387, und 1923, II, 296. — Eine Beschreibung des Ambardschen Verfahrens findet man M. M. 27.

[1296] Bull. sciences pharmacol. 29, 238 (1922); Abbildung auch im Chem. Zentralbl. 1923, II, 296.

[1297] Policlinico, sez. prat. 29, 454; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 923.

[1298] Biochem. Ztschr. 99, 1 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, II, 362.

[1299] Dtsch. Arch. klin. Med. 116, 58; ref. Ztschr. anal. Chem. 55, 316 (1916). Eine Modifikation gibt A. Albert, Biochem. Ztschr. 93, 82 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, II, 475, zur Bestimmung des Harnstoffes in Blut und Harn an. — Einen Apparat zur Schnellbest. kleiner Harnstoffmengen in Liquor cerebrospinalis gibt O. Schumm, Ztschr. phsiol. Chem. 96, 335; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1213, an.

[1300] Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66, II, 1264 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 555.

wollen die Ureasemethoden von Bahlmann und von Folin-Wu den Hypobromitverfahren überlegen gefunden haben. Auch z. B. F. Eigenberger[1301] hält das Verfahren von Marshall-Slyke-Zacharias-Cullen für sehr geeignet. — 5. Eine nephelometrische Auswertung der Xanthydrolfällung schlägt Ch. Auguste[1302] vor. Der Dixanthylharnstoff wird dadurch in Suspension gehalten, daß die in den biologischen Flüssigkeiten sich vorfindenden Kolloide nicht entfernt werden. Da die Fällung in essigsaurer Lösung erfolgt, liegt zumindest der Verdacht vor, daß durch Ausflockungserscheinungen leicht Täuschungen hervorgerufen werden dürften. — 6. Ein kolorimetrisches Verfahren auf Grund einer Modifikation der Farbreaktion von H. Schiff beschreiben Yoshisada Nakashima und Kotaro Maruoka.[1303] Sie versetzen mit Uranylacetat enteiweißtes Blutserum mit Furfurol und einer salzsauren Stannochloridlösung, und vergleichen die auftretende bläulich-rötliche Färbung mit einem gleichbehandelten Harnstoffstandard.

Harnsäure, Purinbasen: Von titrimetrischen Methoden zur Bestimmung der Harnsäure könnte zunächst das Verfahren von H Chantraine[1304] namhaft gemacht werden. Aus Blutserum (2 bis 5 ccm), bzw. Harn (5 bis 10 ccm) wird die Harnsäure nach Krüger-Schmid mit alkalischer Kupferlösung und Bisulfit als harnsaures Kupferoxydul gefällt, der Niederschlag in Natriumsulfat-Salzsäure gelöst, das Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, aus dem Filtrat die Harnsäure mit Ammonchlorid niedergeschlagen, das Ammonurat durch einen Ueberschuß von n/100-Permanganat in schwefelsaurer Lösung oxydiert und der Permanganatüberschuß nach Zusatz von Jodkalium mit Thiosulfat zurückgemessen. Bei Harnen, die frei an Gallenfarbstoff und arm an Urobilinogen sind, kann die Fällung mit Kupfer unterbleiben. L. Pincussen[1305] reinigt den Harn durch ein Uran-Ammonsulfatreagenz, fällt hierauf im klaren Filtrat als Ammonurat und titriert dieses mit n/50-Permanganat in schwefelsaurer Lösung. J. L. Mor-

[1301] Ztschr. Physiol. Chem. 93, 370; Chem. Zentralbl. 1915, II, 674.
[1302] C. r. soc. de biologie 89, 991 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 692.
[1303] Dtsch. Arch. klin. Med. 143, 318; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2191.
[1304] Biochem. Ztschr. 133, 605 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, IV, 138. — Hiezu Chabanier, Lebert und Lobo-Onell, Chem. Zentralbl. 1924, II, 517.
[1305] M. M. 39.

i s[1306] fällt aus 5 ccm Harn als Zinkurat, reinigt den Niederschlag durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Natriumphosphat, Uranylsalz und Soda. In der Lösung, die nun die Harnsäure enthält, wird mit Kalziumchlorid und Natriumbikarbonat die überschüssige Phosphorsäure ausgefällt, Jodkalium und Stärke zugesetzt, und mit n/500-Permanganat bis zum Auftreten der Blaufärbung titriert. Zur Verarbeitung von Blut enteiweißt J. L. Morris zunächst mit Essigsäure. — Nephelometrisch können Harnsäure wie auch Purinbasen in Harn und Blut nach S. St. Graves und Ph. A. Kober[1307] schnell und genau mit Hilfe des Reagenz von Salkowski[1308] bestimmt werden. Die Fällung wird bei Gegenwart von Eialbumin als Schutzkolloid vorgenommen. Harnsäure, Xanthin, Hypoxanthin, Guanin und Adenin fallen auch noch aus 0,0002%igen Lösungen quantitativ. Aus Blut wird das koagulierbare Protein durch Zusatz von Sulfosalicylsäure und Schütteln mit etwas Talkum ausgefällt. Alkalisulfide können durch Braunstein entfernt werden. — Die kolorimetrische Bestimmung der Harnsäure basiert auf der bereits von O. Maschke[1309] angegebenen Farbreaktion mit Phosphorwolframsäure. O. Folin und W. Denis[1310] stellten das Reagenz für die kolorimetrische Bestimmung her, indem sie 100 g Natriumwolframat, 80 ccm 85%ige Phosphorsäure und 750 ccm Wasser zwei Stunden am Rückflußkühler kochten und nach dem Abkühlen auf einen Liter auffüllten. Eine Harnsäurelösung, mit dem gleichen Volumen dieses Reagenz und einem Ueberschuß an gesättigter Sodalösung versetzt, färbt sich entsprechend ihrem Gehalt mehr oder minder intensiv blau. Th. Brugsch und Kristeller[1311] benutzten ein ähnlich zusammengesetztes Reagenz, um damit in 0,1 ccm Blutserum ohne vorhergehende Enteiweißung rasch eine schätzungsweise Bestimmung der Harnsäure vorzunehmen. Im übrigen hat die Arbeitsweise von Folin-Denis mannigfache Abänderungen erfahren: H. F. Höst[1312] enteiweißt

---

[1306] Journ. Biol. Chem. 37, 231 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, IV, 39. — Ueber die quantitative Fällung d. Harns. als Zinkurat: Derselbe ebenda 25, 205; Chem. Zentralbl. 1916, II, 1075.

[1307] Journ. Americ. Chem. Soc. 37, 2430 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 235.

[1308] Magnesiamixtur und ammoniakal. Silberlösung.

[1309] Ztschr. anal. Chem. 16, 427 (1877).

[1310] Journ. Biol. Chem. 12, 239; Chem. Zentralbl. 1912, II, 1239.

[1311] Dtsch. med. Wchschr. 40, 746; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1090.

[1312] Ztschr. physiol. Chem. 95, 88 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 682.

5 ccm Blut mit Essigsäure und Formaldehyd. Das Filtrat wird nach dem Einengen auf 1 ccm mit Ammoniak, Silberlactat und Magnesiamixtur gefällt und der erhaltene Niederschlag mit verdünnter Essigsäure und Schwefelwasserstoff behandelt. Die in Lösung gehende Harnsäure wird nach Zusatz von Phosphorwolframsäure und Soda mit einer gleichbehandelten Harnsäurelösung bekannten Gehaltes verglichen. St. B. Benedict[1313] enteiweißt das mit Wasser und sehr schwacher Essigsäure verdünnte Blut durch Erhitzen, erzeugt im Filtrat zu weiterer Reinigung eine Fällung durch Zusatz von Ferrioxydsol, isoliert aus dem eingeengten Filtrat die Harnsäure durch Fällung mit Silber-Magnesiamixtur, löst das Silberurat in Kaliumcyanid und kolorimetriert diese Lösung nach Zusatz des Reagenz von Folin-Denis. Späterhin fällen O. Folin und H. Wu[1314] die Harnsäure (mitsamt den vorhandenen Halogenionen) durch Silberlactat in schwach milchsaurer Lösung. Der Niederschlag wird mit Natriumchlorid-Salzsäure behandelt und dadurch die Harnsäure in Lösung gebracht. Diese Lösung wird nun mit Natriumsulfit, Natriumcyanid, dem Wolframatreagenz und Soda versetzt und die Färbung entwickelt. Das Verfahren soll nur 80 bis 85% der Harnsäure finden lassen. Nach G. W. Pucher[1315] lassen sich 95% der vorhandenen Harnsäure zur Messung bringen, wenn man nach Zusatz des Enteiweißungsmittels erhitzt. K. Harpuder und Mond[1316] kommen bei der Nachprüfung verschiedener Modifikationen des Folin-Denisschen Verfahrens zur Annahme folgender Fehlerquellen: 1. Bei der Enteiweißung adsorbiert das Koagulum Harnsäure, 2. unvollständig ausgefällte Eiweißstoffe hindern später bei der Isolierung die quantitative Ausfällung der Harnsäure und 3. die schließlich zur kolorimetrischen Untersuchung gelangende Lösung enthält außer der Harnsäure noch andere Stoffe, die eine Blaufärbung zu geben imstande sind. Ch. O. Guillaumin[1317] findet zur Bestimmung der

[1313] Journ. Biol. Chem. 20, 619 und 629; Chem. Zentralbl. 1915, II, 675.

[1314] Journ. Biol. Chem. 38, 81 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, IV, 460; Min. Meth. 19 und 22; M. M. 90. — Ueber ein verbessertes Reagenz sehe man O. Folin und H. Trimble, Journ. Biol. Chem. 60, 473; Chem. Zentralbl. 1924, II, 1719.

[1315] Journ. Biol. Chem. 52, 317 und 329; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 301 und 302. — Hiezu O. Folin, ebenda 54, 153 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 77.

[1316] Ztschr. ges. exp. Med. 27, 54; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 15.

[1317] Bull. soc. de chim. biol. 4, 177 (1922); Chem. Zentralbl. 1924, II, 516.

freien Harnsäure die Eiweißfällungsmittel Wolframsäure, Metaphosphorsäure und Trichloressigsäure anwendbar, dagegen für die Bestimmung der Gesamtharnsäure nur die Metaphosphorsäure zulässig. J. L. Morris und Mc Leod[1318] äußern Bedenken gegen die Isolierung der Harnsäure als Silbersalz,[1319] und fällen daher auch im Laufe eines gleichzeitig mitgeteilten kolorimetrischen Verfahrens Harn (1 ccm), bzw. nach Folin-Wu erhaltenes Blutfiltrat analog wie beim oben geschilderten titrimetrischen Verfahren mit Zinkchlorid und Soda, lösen den Niederschlag in Salzsäure und kolorimetrieren diese Lösung nach Zusatz von Natriumcyanid und dem Phosphor-Wolframsäurereagenz. Schon früher benutzten auch W. Denis und A. S. Minot[1320] die Zinkuratfällung in Verbindung mit der kolorimetrischen Bestimmung zur Isolierung der Harnsäure aus Milch (20 ccm). Die Genannten entfernten das Zink vor Zusatz des Wolframreagenz durch Fällung als Sulfid aus der Lösung des Zinkuratniederschlages in 50%iger Essigsäure. Neuerdings gibt St. R. Benedict[1321] ein Phosphor - Arsen - Wolframsäurereagenz[1322] an. Nach Folin-Wu erhaltenes Blutfiltrat wird mit einem Ueberschuß an schwach ammoniakalischer Natriumcyanidlösung versetzt und nun ohne weitere Isolierung der Harnsäure gleich das erwähnte Reagenz zugegeben (Blaufärbung). Die nach diesem Verfahren erhaltenen, augenscheinlich besseren Resultate führt O. Folin[1323] nicht auf das Reagenz —

[1318] Journ. Biol. Chem. 50, 55 und 65 (1922); Chem. Zentralbl. 1922, IV, 1126; Min. Meth. 26.

[1319] Vgl. hiezu jedoch St. R. Benedict, Journ. Biol. Chem. 51, 187; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 13, und Hubbard und Finner, Journ. of Laborat. and Clin. Med. 8, 605 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1983.

[1320] Journ. Biol. Chem. 37, 353; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 117.

[1321] Ebenda 51, 187 (1922); Chem. Zentralbl. 1922, IV, 13; Min. Meth. 24, und M. M. 93.

[1322] 100 g Natriumwolframat, 50 g Arsenpentoxyd, 25 ccm 85%ige Phosphorsäure, 20 ccm konz. Salzsäure und 600 ccm Wasser werden 20 Minuten gekocht, hierauf auf 1 Liter verdünnt.

[1323] Journ. Biol. Chem. 54, 153; Chem. Zentralbl. 1923, II, 77. — Hiezu St. R. Benedict, ebenda 54, 233; Chem. Zentralbl. 1923, II, 1016. F. M. R. Bulmer, B. A. Eagles u. G. Hunter, Journ. Biol. Chem. 63, 17; Chem. Zentralbl. 1925, I, 2102, bezeichnen alle bisherigen direkten Methoden (ohne Isolierung der Harnsäure) als unbrauchbar für die Analyse des Blutes, da dieses (wenigstens) einen Stoff enthält, der dabei mitbestimmt wird.

sondern auf die Aenderung der anderen Arbeitsbedingungen gegenüber seinem Verfahren zurück. Vorhandene größere Glukosemengen verursachen einen positiven Fehler, der eine Korrektur der Resultate nötig macht.[1324] Ueber eine haltbare Harnsäure-Standardlösung sehe man O. Folin.[1325]

Kreatinin: Die Bestimmung kann in Harn (1 ccm) und Blut (10 ccm Blutfiltrat) durch kolorimetrischen Vergleich der durch alkalische Pikrinsäurelösung hervorgerufenen Rotfärbung mit einem Bichromatstandard oder mit einer gleichbehandelten Kreatininstandardlösung erfolgen.[1326] Bekanntlich[1327] ist diese Farbreaktion durchaus nicht spezifisch. A. Hunter und Campbell[1328] geben weiters an, daß Pikrinsäurelösungen bei längerem Stehen am Licht derart verändert werden, daß sie schon für sich mit Natronlauge rote Färbungen geben. Bei Verwendung frischer Pikrinsäurelösungen finden sie die Methode von Folin in hohem Grade genau. Nach einer späteren Publikation der Genannten[1329] erhält man für präformiertes Kreatinin im Plasma annähernd genaue, im Vollblut um etwa 50% zu hohe Resultate. Autoklavierte Blut- oder Plasmafiltrate enthalten jedoch eine Substanz, die mit dem Pikrinsäurereagenz augenblicklich genau so reagiert wie Kreatinin, daher bei allen Kreatinbestimmungen nach dieser Methode in Blut und Plasma falsche, bis um das Zwei- bis Vierfache zu hohe Resultate verursacht. In Milch entfernen W. Denis und A. S. Minot[1330] die Lactose durch Fällen mit Kupfersulfat und Kalziumhydroxyd; das Filtrat ist dann auch fast eiweißfrei.

Kreatin[1331] wird durch Erhitzen des enteiweißten Blutes mit n-Salzsäure (im Autoklaven 20 Minuten auf 130°) in Kreatinin über-

---

[1324] M. M. 95.

[1325] Citat 1323.

[1326] O. Folin (u. J. L. Morris), Journ. Biol. Chem. 17, 475 und 483 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 246, 247. — Eine genaue Beschreibung des Verfahrens und der Herstellung d. Reagenzien findet man Min. Meth. 26, auch M. M. 40 und 95.

[1327] Vgl. z. B. unter „Glukose".

[1328] Journ. Biol. Chem. 28, 335 (1916); Chem. Zentralbl. 1917, I, 913. — Hiezu C. Newcomb, Biochemical Journ. 18, 291; Chem. Zentralbl. 1924, II, 1614.

[1329] Journ. Biol. Chem. 32, 195; Chem. Zentralbl. 1921, II, 692.

[1330] Journ. Biol. Chem. 37, 353; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 117.

[1331] Siehe auch unter „Kreatinin".

geführt und hierauf wie oben das Gesamtkreatinin bestimmt. Das Kreatin ergibt sich aus der Differenz: Gesamtkreatinin minus präformiertes Kreatinin.[1332]

a) Aromatische Verbindungen.

Aetherische Oele: Bezüglich einer Möglichkeit zur Mikrotitration alkoholischer Lösungen von ätherischen Oelen durch Titration mit Wasser bis zum Auftreten einer Trübung vergleiche man das Verfahren von N. Perrakis und A. Massol.[1333] A. G. Woodman, Gookin und Heath[1334] nephelometrieren die bei Zugabe von Wasser zur alkoholischen Lösung entstehende Trübung; natürlich ist die Entstehung einer haltbaren Emulsion Bedingung.

Anilin: E. Elvove[1335] fand, daß die mit Hypochlorit auftretende, bekanntlich unbeständige Violettfärbung von den Relativkonzentrationen des Anilins und Hypochlorits in bezug auf Farbton und Intensität abhängig ist, daß dagegen die in sehr verdünnter Lösung, besonders bei Gegenwart von Lauge, auftretende Gelbfärbung sich zur kolorimetrischen Auswertung eignet. Verglichen wird mit einer gleichbehandelten Anilinstandardlösung.

Phenol: O. Folin und W. Denis[1336] reinigen Harn zunächst durch Fällung mit Silberlactat, hierauf noch durch Fällung mit Ferrioxydsol, schließlich mit Natriumchlorid-Salzsäure. Zur Bestimmung der freien Phenole werden 20 ccm des Filtrats (entsprechend 2 bis 5 ccm Harn) mit 5 ccm des Phenolreagenz nach Folin-Denis[1337] und 15 ccm gesättigter Sodalösung versetzt, mit lauwarmem Wasser auf 50 ccm verdünnt und die Blaufärbung nach 20 Minuten mit einer gleichbehandelten Phenolstandardlösung verglichen. Zur Bestimmung der Gesamtphenole werden 20 ccm des Filtrates zunächst mit 10 Tropfen konzentrierter Salzsäure erhitzt. Stuhlproben werden durch Fällung mit Bleiacetat und Alaun gereinigt. Zu bemerken wäre, daß bei dem beschriebenen Verfahren jedoch auch z. B. das Tyrosin mitbestimmt wird. Bei

[1332] St. R. Benedict, Journ. Biol. Chem. 18, 191; Chem. Zentralbl. 1914, II, 652; M. M. 41 und 97; Min. Meth. 30.

[1333] Vgl. unter „Alkohol".

[1334] Journ. Ind. and Engin. Chem. 8, 128 (1916); Chem. Zentralbl. 1916, II, 164.

[1335] Ebenda 9, 953 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 1074.

[1336] Journ. Biol. Chem. 22, 305; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1220. — Best. i. den Fäces: Ebenda 26, 507; Chem. Zentralbl. 1917, I, 826.

[1337] Chem. Zentralbl. 1912, II, 1239: Phosphor-Molybdän-Wolframsäure.

Anwendung auf (enteiweißte) Blutfiltrate erhält man nach St. R. Benedict und Theis[1338] mit dem Folin-Denisschen Phenolreagenz eine nicht sehr beständige und für die Kolorimetrie wenig geeignete, schmutziggrüne Färbung, die aber auf Zusatz von Sulfit in ein gut kolorimetrierbares, beständiges Blau übergeht. Die Harnsäure — welche, wenn nicht vorher abgeschieden, mitbestimmt wird — muß in Abrechnung gebracht werden. Zur Herstellung der Standardlösung benutzten die Genannten Resorcin unter Berücksichtigung des Umstandes, daß dieses nur 80% der von der gleichen Menge Phenol gelieferten Farbintensität gibt.

Tyrosin, Tyramin und andere (Phenole) bestimmen M. T. Hanke und K. K. Koeßler[1339] nach Kuppeln mit Diazobenzolsulfosäure kolorimetrisch. Zusatz von Natronlauge und Hydroxylamin-chlorhydrat nach erfolgter Kuppelung erhöht die Auswertbarkeit der Färbungen. Das Verfahren arbeitet für Mengen von 0,1 bis 5 γ der Phenole mit einer Genauigkeit von 0,5 bis 3%. Ammonsalze, Aminosäuren, Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Acetessigsäure und Wasserstoffsuperoxyd stören. Bezüglich der Bestimmung des Tyrosins in Proteinen kommt O. Fürth[1340] zur Ansicht, daß sie weder kolorimetrisch (Diazoreaktion, Farbreaktion mit Phosphormolybdän-Wolframsäure[1341], beziehungsweise mit Millons Reagenz), noch mittels der Bromadditionsreaktion, noch gravimetrisch einwandfrei durchgeführt werden kann.

Vanillin: F. Wohack[1342] gründet die Bestimmung des Vanillins im Vanillezucker auf die Bestimmung des Methoxylgehaltes.

Adrenalin: Bezüglich einer physiologischen Methode zur Bestimmung der Adrenalinkonzentration sei auf P. Trendelenburg und Yagi[1343] verwiesen. Kolorimetrische Methoden beschreiben O. Folin, Cannon und Denis,[1344] W. L. Scoville,[1345] W. Autenrieth und Quantmeyer[1346] und Maki Tokata.[1347]

Gerbstoffe: Ueber die Bestimmung kleiner Mengen Gerbstoffe

[1338] Journ. Biol. Chem. 36, 95; Chem. Zentralbl. 1919, II, 397.

[1339] Journ. Biol. Chem. 39, 497, und 50, 235, 271; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 552, und 1922, II, 609; Ztschr. anal. Chem. 63, 200. — Hiezu G. Hunter, Biochemical Journ. 15, 689 (1921), und 16, 640 (1922); Chem. Zentralbl. 1922, II, 776, und 1923, II, 511.

[1340] Vgl. Referat diese Ztschr. 2, 165.

[1341] O. Folin und W. Denis, Chem. Zentralbl. 1912, II, 1239.

[1342] Ztschr. Unters. Nahrungs- und Genußmittel 42, 390; Chem. Zentralbl. 1922, II, 753.

[1343] Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol. 79, 154 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 109.

[1344] Journ. Biol. Chem. 13, 477; Chem. Zentralbl. 1913, I, 965.

[1345] Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 769; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 669.

[1346] Münchner med. Wchschr. 68, 1007; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 848.

[1347] Tôhoku, Journ. of Exp. Med. 1, 460; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 1198.

in Pflanzensäften sehe man M. Nierenstein.[1348] Zur Bestimmung der Gerbsäure in 5 ccm und weniger Wein beschreiben M. Ripper und Wohack[1349] ein sich an jenes von Neubauer-Löwenthal anlehnendes Verfahren.

Salicylsäure: Ueber die acidimetrische Titration bei Gegenwart von Salicylaldehyd sehe man R. Berg;[1350] über jodometrische Titration kleiner Mengen, die aus Nahrungsmitteln usw. durch Extraktion isoliert wurden, H. D. Steenbergen[1351] und I. M. Kolthoff.[1352] W. Fresenius und Grünhut[1353] untersuchen im Zusammenhang mit der kolorimetrischen Bestimmung in Wein die Bedingungen der quantitativen Ausschüttelung. C. Friderichsen[1354] löst die Salicylsäure aus 200 bis 600 mg in Löschpapier aufgesaugten Blutes mit einer kochend heißen, salzsauren Kaliumchloridlösung heraus, worauf die Lösung mit Aether extrahiert wird. Die ätherische Lösung wird verdampft, die zurückbleibende Salicylsäure in Wasser gelöst, Eisenalaun zugegeben, und die auftretende Violettfärbung mit jener einer Salicylsäure-Standardlösung verglichen. Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt 10 bis 20 γ bei Verdünnungen von 1 : 20.000 bis 1 : 200.000.

ζ) Heterozyklische Verbindungen.

Tryptophan: Ueber die kolorimetrische Bestimmung mittels der Voisenetschen Reaktion sehe man: O. Fürth und E. Nobel,[1355] O. Fürth und F. Lieben,[1356] und O. Fürth und Z. Dische;[1357] über die Bestimmung in Proteinen sei auf G. E. Holm und G. R. Greenbank[1358] verwiesen.

Histidin: Bezüglich eines kolorimetrischen Verfahrens sehe man etwa K. K. Koeßler und Hanke.[1359]

[1348] Biochem. A. M. 8, 259 (1915).

[1349] Ztschr. landw. Versuchswesen Dtschösterr. 22, 15; Chem. Zentralbl. 1919, II, 927.

[1350] Chem. Ztg. 43, 129; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 37.

[1351] Chem. Weekblad 14, 914; Chem. Zentralbl. 1918, I, 239.

[1352] Pharm. Weekblad 58, 699; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 319.

[1353] Ztschr. anal. Chem. 60, 257; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 1277.

[1354] Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol. 80, 235; Chem. Zentralbl. 1917, I, 821; Blut U. 43.

[1355] Biochem. Ztschr. 109, 103 (1920).

[1356] Ebenda 130, 86 (1922).

[1357] Ebenda 146, 275 (1924).

[1358] Journ. Americ. Chem. Soc. 45, 1788 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1421.

[1359] Journ. Biol. Chem. 39, 497 und 521 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, IV, 552.

η) Alkaloide.

C. A. Ylner[1360] reinigt bei toxikologischen Untersuchungen die nach dem gewöhnlichen Gang (Aetherextrakt aus weinsaurer und aus alkalischer Lösung, Chloroformextrakt aus bikarbonatalkalischer Lösung) erhaltenen alkaloidhaltigen Schmieren, indem er sie in einigen Tropfen Salzsäure und 0,5 bis 1 ccm Wasser unter Erwärmen löst und durch ein Wattebäuschchen filtriert. Das in einem kleinen Reagenzgläschen aufgefangene Filtrat wird mit einem geringen Ueberschuß an Kaliummercuri-Jodidlösung[1361] gefällt, zentrifugiert und die klare Lösung abgegossen. Der Niederschlag, bestehend aus Quecksilberverbindungen der Alkaloide und der Schmieren (stammend aus Leichenteilen, Erbrochenem), wird nun mit einem großen Ueberschuß an trockenem Aceton versetzt, wobei nur die Quecksilberverbindungen der Alkaloide in Lösung gehen. Nach fünf Minuten wird zentrifugiert und die klare Lösung in einen kleinen Schütteltrichter abgegossen. Hier wird dreimal mit Aether und Natronlauge ausgeschüttelt. Zur Entfernung in geringer Menge in den Aether übergehenden Quecksilbers wird der Rückstand der Aetherausschüttelung mit 2 Tropfen Natriumsulfid- und 2 Tropfen Sodalösung bei Gegenwart von 1 bis 2 ccm Wasser gefällt, dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt, und die Chloroformlösung durch ein Papierfilter in ein kleines Destillationskölbchen gegossen. Nach Abdestillation des Chloroforms hinterbleibt vorhandenes Alkaloid kristallinisch und fast ganz rein. Nach einmaligem Umkristallisieren kann mit Erfolg durch Schmelzpunktbestimmung oder Elementaranalyse die Identifizierung erfolgen. Da das Reinigungsverfahren mit einer Ausbeute von mindestens 90% arbeitet, so genügt es für toxikologische Zwecke, zur Verdampfung der letzten Chloroformausschüttelung ein tariertes Kölbchen zu benutzen und darin den erhaltenen Alkaloidrückstand, nach Ausblasen der letzten Flussigkeitsanteile mit Gebläseluft, bei gleichzeitigem Erhitzen am Wasserbad und nach fünf Minuten langem Verweilen im Vakuumexsiccator, zur Wägung zu bringen. Gegenwart von Morphin, wie Verarbeitung fauler Leichenteile oder von Extrakten, die ungebührlich lange am Wasserbad erhitzt wurden, bedingen besondere Maßregeln. Das rasch arbeitende Verfahren, das einen wesentlichen Fortschritt auf dem Gebiete der

---

[1360] Arkiv för Min. och Geol. 9, Nr. 6; Chem. Zentralbl. 1924, II, 92.
[1361] 1,35 g $HgCl_2$ + 5 g KJ + 100 ccm Wasser.

toxilogischen Untersuchung auf Pflanzengifte darstellt, ist für eine Reihe häufiger vorkommender Alkaloide erprobt. — Ueber Mikrotitrieranalyse an Opiumpräparaten und Gehaltsbestimmung alkaloidhaltiger Drogen des deutschen Arzneibuches sei auf G. Söderberg[1362] und H. Dieterle[1363] verwiesen. — Atropin bestimmt van der Heyde[1364] im Serum auf nephelometrischem Wege; 1 ccm Serum wird mit Alkohol enteiweißt und die alkoholische Lösung so lange verdünnt, bis sie mit Mayers Reagenz eben noch eine Trübung gibt. — Bezüglich der Purinbasen sei auf „Harnsäure" verwiesen.

ϑ) Fermente.

Im Zusammenhang mit der Abderhaldenschen Reaktion auf Abbaufermente wurde in den Berichtsjahren eine Reihe von Vorschlägen zum Nachweis des Organ- beziehungsweise Eiweißabbaues gemacht. Der direkte Nachweis[1365] der Abbaustoffe erfordert, solange kein spezifisches Reagenz gefunden wird, die Trennung derselben von den Eiweißkörpern, welche dieselben Reaktionen geben; diese Trennung erfolgte durch Dialyse. Alle durch diese heikle Operation möglicherweise verursachten Fehler werden ausgeschaltet, wenn man die durch den Organabbau erfolgende Zunahme der Konzentration des betreffenden Serums usw. (an stickstoffhaltigen Substanzen) quantitativ verfolgt. Dies kann z. B. mit Hilfe von Mikro-Kjeldahlbestimmungen geschehen.[1366] Noch einfacher ist die Beobachtung der Refraktionsänderungen. Hiezu benützen F. Pregl und M. de Crinis[1367] das mit dem Hilfsprisma ver-

[1362] Pharm. Post 51, 385 (1918); Chem. Zentralbl. 1918, II, 316.

[1363] Referat diese Ztschr. 2, 20 (1924).

[1364] Journ. of Laborat. and Clin. Med. 7, 280; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 530.

[1365] Ueber Fehlerquellen der Ninhydrinreaktion und des Dialysierverfahrens sehe man z. B.: Deetjen und Fränkel, Münchner med. Wchschr. 61, 466 (1914); Ztschr. anal. Chem. 55, 319 (1916). Neuberg, Biochem. Ztschr. 56, 495 (1913); 67, 56 (1914). F. Pregl, Fermentforschung 1, 7 (1914). M. de Crinis, ebenda 1, 13 (1914).

[1366] E. Abderhalden und Fodor, Münchner med. Wchschr. 61, 765 (1914); Chem. Zentralbl. 1915, I, 962; E. Abderhalden, Fermentforschung 1, 20 (1914); B. Th. Kabanow, ebenda 1, 206 (1915); Chem. Zentralbl. 1915, II, 357.

[1367] Fermentforschung 2, 58 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, II, 772. — Hiezu de Crinis und Mahnert, ebenda 2, 103; Chem. Zentralbl. 1918, II, 772; H. Meyer, Biochem. Ztschr. 114, 194 (1921); Chem. Zentralbl. 1921, II, 720; H. Lux, Referat diese Ztschr. 1, 91, und E. Kupelwieser, Biochem. Ztschr. 145, 492; Chem. Zentralbl. 1924, II, 69, und Biochem. Ztschr. 131, 413 (1922).

sehene Zeißsche Eintauchrefraktometer; P. Hirsch[1368] arbeitet mit dem Zeißschen Interferometer. — J. Amann[1369] empfiehlt zur Bestimmung der Zerfallsprodukte die Aenderung der Viskosität zu verfolgen.

Ueber Mikrobestimmung der Fermentzahlen des Blutes (Katalase, Protease, Peroxydase, Esterase) sei etwa auf A. Bach und Sophie Zubkowa[1370] verwiesen. Den Diastasegehalt des Blutes bestimmt G. M. Fyfe,[1371] indem er in je 0,2 ccm desselben — im einen Fall mit, im anderen ohne Stärkezusatz — nach halbstündigem Verweilen bei 37° die reduzierende Substanz nach Maclean bestimmt. Aus der Differenz zwischen beiden Versuchen wird auf den Diastasegehalt geschlossen.

d) Besondere Fälle:

Es sei auf einige Arbeiten kurz verwiesen:

Mikroskopische Ermittlung des Schalengehaltes von Kakao: P. Drawe, Ztschr. öffentl. Chem. 22, 150; Chem. Zentralbl. 1916, II, 242.

Quantitative Untersuchung (Mikroskopie) der Nahrungs- und Futtermittel: W. Herter, Ztschr. Unters. Nahrungs- und Genußmittel 38, 65 und 369 (1919); Chem. Zentralbl. 1919, IV, 972.

Bestimmung des Titers der Kunstseide auf mikroskopischem Weg: A. Herzog, Text. Forschung 4, 7; Chem. Zentralbl. 1922, II, 1185.

Quantitative Bestimmung von Hanf- und Holzfasern in der Papierpülpe: W. Dickson, Analyst 48, 373 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 980.

Einfache Methode zur schnellen mikroskopischen Bestimmung der Papierfasern: E. P. Wightman, Journ. Franklin Inst. 196, 690 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 980.

Bezüglich der Analyse des Weines sei noch auf C. Reichard, Pharm. Zentralh. 58, 493, 534 (1917), verwiesen.

4. Biochemie.[1372]

Die Analyse von Harn, Blut, Rückenmarksflüssigkeit usw. ist bereits unter den einzelnen zu bestimmenden Stoffen besprochen. Es bleiben noch einige Besonderheiten zu erwähnen, einige Methoden zu besprechen, die in das verwandte Schema nicht eingeordnet werden konnten. — So mag hier erwähnt werden, daß

[1368] Ztschr. physiol. Chem. 91, 440; Fermentforschung 1, 33, und 2, 251; Chem. Zentralbl. 1914, II, 583; 1915, I, 920; 1919, II, 154; Die Naturwissenschaften 10, 525 (1922). — P. Hirsch und F. Löwe, Fermentforschung 3, 311 (1920); Chem. Zentralbl. 1920, IV, 162.

[1369] Schweiz. Apoth. Ztg. 55, 510 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 144.

[1370] Biochem. Ztschr. 125, 281 (1921).

[1371] Brit. Journ. of Exp. Pathol. 4, 127; Chem. Zentralbl. 1924, II, 1253.

[1372] Hier mögen noch einige Werke angeführt sein, in denen Mikromethoden zur Untersuchung biologischer Probleme herangezogen werden: Ph. B. Hawk, Practical Physiological Chemistry, London 1923;

M. Richter-Quittner[1373] es für unmöglich hält, in Proben von Bruchteilen eines Kubikzentimeters bei Blut ein richtiges Durchschnittsmuster zu erhalten. Doch dürfte im allgemeinen die Schwierigkeit der Untersuchung biologischer Flüssigkeiten in erster Linie damit zu begründen sein, daß wir heute noch über die in denselben enthaltenen Stoffe und ihre Eigenschaften zu wenig unterrichtet sind. So ist man auch bezüglich der Wahl der Enteiweißungsmethoden lediglich von praktischen Erfahrungen geleitet. Dabei greift M. Richter-Quittner[1374] sicher nicht fehl, wenn sie der Ansicht ist, daß gerade die Enteiweißungsmethoden ausschlaggebend für den Erfolg der Blutanalysen sind. Daß sich ein und dasselbe Verfahren nicht für alle Zwecke gleich eignet, ist wohl schon lange empfunden worden. Richter-Quittner bevorzugt besonders die Trichloressigsäure; Alkohol enteiweißt nicht vollständig, ist also für die Rest-Stickstoffbestimmung nicht anwendbar. Die Hitzekoagulation findet Richter-Quittner unsicher zu handhaben; bei Enteiweißung durch Schwermetalle und durch Eisenoxydhydratsol tritt Adsorption stickstoffhaltiger Verbindungen auf.

A. P. Mathews, Physiological Chemistry, New York 1921; V. C. Myers, Practical Chemical Analysis of Blood, 2. Aufl., London 1924. Man sehe ferner die Referate von P. Hirsch, Ztschr. anal. Chem. 63, 72, 200 und 316 (1923); J. Feigl, Zentralbl. f. inn. Med. 41, 17, über Mikroanalyse von Blutbestandteilen im Sinne von I. Bang, und das Sammelreferat über klinische Mikromethoden von R. Freise, Klin. Wchschr. 1, 332. — Ferner über Blutuntersuchung A. O. Gettler und W. Baker, Journ. Biol. Chem. 25, 211; Chem. Zentralbl. 1916, II, 1037; über die Best. der nichteiweißartigen stickstoffhaltigen Bestandteile der Milch die bereits öfter zitierte Arbeit von W. Denis und A. S. Minot, Journ. Biol. Chem. 37, 353; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 117; über minimetrische Blutuntersuchung an Haustieren: A. Schaunert, referiert diese Ztschr. 1, 91. — Etwa noch angeführt werden könnten: A. Kossel und Edlbacher, Ztschr. physiol. Chem. 94, 264; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1199: z. chem. Kenntnis d. Echinodermen; Steudel und Osato, ebenda 131, 60; Chem. Zentralbl. 1924, I, 565: Anwendung d. minimetrischen Methoden z. Unters. d. Heringseier; H. Steudel, ebenda 130, 136; Chem. Zentralbl 1924, I, 78, z. Best. d. Nukleinsäuren; Ch. G. L. Wolf und Barcroft, Journ. of. Physiol. 49, 95; Chem. Zentralbl. 1915, I, 915: über d. N-Stoffwechsel d. Speicheldrüse; Konopacki, C. r. soc. de biologie 90, 593; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2274: Mikroanalyse d. Perivitellinsubstanz d. Froscheier.

[1373] Biochem. Ztschr. 96, 92; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 648. (Dort auch zahlreiche Literaturangaben.)

[1374] Biochem. Ztschr. 95, 179; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 525. — Hiezu z. B. B. Sjollema und Hetterschy, Biochem. Ztschr. 84, 371; Chem. Zentralbl. 1918, I, 473.

Für Chlorbestimmungen ist das Letztgenannte wegen seines häufigen Chlorgehaltes besonders bedenklich. Die Enteiweißung des mit Wasser oder 1%iger Kaliumchloridlösung verdünnten Blutes durch Ultrafiltration eignet sich nach Richter-Quittner[1375] für die Bestimmung des Reststickstoffes, die kolorimetrische Bestimmung der Harnsäure, die Bestimmung der Chloride, des Natriums und des freien (unverbundenen) Kaliums und Kalziums; Zucker soll nicht vollständig ins Ultrafiltrat übergehen. Im wesentlichen übereinstimmende Werte für den Reststickstoff, wie für Natriumchlorid hat auch H. Lucke[1376] bei Enteiweißung einerseits mit Uranylacetat, anderseits durch Ultrafiltration erhalten. — O. Folin und Hsien Wu[1377] wollen in ihrem Wolframsäurereagenz ein universell verwendbares Eiweißfällungsmittel gefunden haben, das vollständiger fällt als Trichloressigsäure, anderseits keine Adsorption der Harnsäure und des Kreatinins durch das Koagulum hervorruft. Sie gehen derart vor, daß sie die Blutprobe mit der siebenfachen Menge Wassers verdünnen, mit einem gleichen Volum einer 10%igen Natriumwolframatlösung versetzen und ebensoviel $^2/_3$n-Schwefelsäure unter Schütteln zugeben, worauf noch weiter tropfenweise von der Schwefelsäure zugesetzt wird, bis die Fällung vollständig ist. Hierauf wird eventuell erhitzt und dann zentrifugiert oder filtriert. (Blut, das zuviel Oxalat oder Citrat zugesetzt erhalten hat, gibt eine unvollständige Fällung!) Das Blutfiltrat wird dann auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und bestimmte Teile mit der Pipette für die verschiedenen Bestimmungen entnommen, ein Vorgang, der sehr vorteilhaft erscheint, da man für mehrere Bestimmungen in ein und derselben Probe nur einmal zu enteiweißen braucht.

Bezüglich der Untersuchung des Harns sei auf die Arbeiten von P. Descomps, Goiffon und Brousse[1378] hingewiesen. Die Genannten bestimmen den Urobilingehalt durch Vergleich der durch Zinkacetat hervorgerufenen Fluorescenz mit jener in einem Urobilin-

[1375] Biochem. Ztschr. 124, 106, und 133, 417; Chem. Zentralbl. 1922, II, 305, und 1923, IV, 137. — A. Thiessen, Biochem. Ztschr. 140, 457 (1923); Ztschr. angew. Chem. 37, 76; Chem. Zentralbl. 1924, I, 73 und 1416, beschreibt einen Mikro-Apparat zur Ultrafiltration.

[1376] Dtsch. med. Wchschr. 50, 432; Chem. Zentralbl. 1924, II, 199.

[1377] Ein System der Blutanalyse: Journ. Biol. Chem. 38, 81; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 459. — Hiezu: J. Feigl, Biochem. Ztschr. 101, 62; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 462, und P. Cristol und Nikolitsch, Bull. soc. de Chim. biol. 5, 469 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, II, 90.

[1378] C. r. soc. de biologie 90, 554 und 490; Journ. Pharm. et Chim. [7] 30, 97; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2293 und 2897, und 1924, II, 2069.

standard. Nachweisbar sind derart noch 2 mg pro Liter. Da die Fluorescenzerscheinung durch die Wasserstoffionen-Konzentration beeinflußt wird, wird zur Verdünnung der Proben eine Lösung von Natriumacetat in 45%igem Alkohol verwandt. Zur Bestimmung des Gesamturobilins in Harn wird das Urobilinogen zunächst durch Jod zu Urobilin oxydiert. M. G. Foster und Hooper[1379] bestimmen die Gallensäuren unter Benutzung des van Slykeschen Verfahrens zur Ermittlung des Amino-Stickstoffes.

Ohne auf eine Kritik der für biologische Untersuchungen ausgearbeiteten Bestimmungsverfahren hier weiter eingehen zu wollen, sei nur darauf hingewiesen, daß viele dieser Methoden derart erprobt wurden, daß man einem Material mit einem bereits bekannten Gehalt an zu bestimmender Substanz noch eine abgemessene Menge dieser Substanz zusetzte und sich nun überzeugte, ob man bei Anwendung der zu prüfenden Methode einen entsprechenden Mehrgehalt erhielt. Es sei dazu bemerkt, daß selbst, wenn dieser Mehrgehalt richtig gefunden wird, dies noch immer keinen Beweis für die Anwendbarkeit der Verfahrens auf das betreffende biologische Material darstellt, besonders dann nicht, wenn der ursprüngliche Gehalt des Materials mit Hilfe desselben Verfahrens bestimmt wurde.

III. Präparative Mikromethodik.

Die Möglichkeit, mit kleinen Stoffmengen arbeiten zu können, dürfte besonders dem Organiker zuweilen wertvoll werden. Die präparative Mikromethodik ist zwar noch wenig bearbeitet, doch wird man schon im allgemeinen Teil manche wertvolle Hinweise gefunden haben. Ergänzend sei nun erwähnt, daß F. Pregl[1380] das Umkristallisieren in Mikrobechern (kleinen Reagenzgläschen) vornimmt. Zum Rühren bedient er sich eines Glasfadens, der am in der Flüssigkeit befindlichen Ende zu einem schräg hängenden Tropfen verschmolzen ist. Das Klarfiltrieren erfolgt durch ein Mikrotrichterchen (Filtermasse: Glaswolle, Asbest oder Watte), das Absaugen der Kristallisationen mit Hilfe der Schwingerschen Nutsche,[1381] die in ihrer Konstruktion an Haushofers

[1379] Journ. Biol. Chem. 38, 355; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 501. — Hiezu C. L. A. Schmidt und J. A. Merill, ebenda 58, 601 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 2896.

[1380] O. M. 204.

[1381] O. M. 205. — Ueber F. Pregls Zentrifugalnutsche siehe diese Ztschr. 2, 76 (1924).

Papierfilter erinnert. Referent[1382] empfiehlt auch Filterstäbchen mit Schottscher Glasfiltermasse oder Porzellanfilterstäbchen mit einer Filterfläche aus porösem Ton[1383] für diesen Zweck; die Filterfläche kommt natürlich nach oben. Ferner kann man Kristallisationen auch sehr gut auf Scheibchen aus gehärtetem Filtrierpapier oder in J. Donaus Filterschälchen auf der F. Emichschen Filtrierkapillare absaugen.[1384] F. Emich[1385] saugt den Kristallbrei im Mikrobecher selbst mit Hilfe eines Tauchfilters ab, eine Arbeitsweise, die sich besonders dann empfiehlt, wenn man wegen beträchtlicher Löslichkeit der Substanz eine weitgehende Reinigung mit einem Minimum an Waschflüssigkeit durchzuführen gezwungen ist. Besonderes Interesse verdienen die auf Anregung von F. Emich ausgeführten Versuche von A. Fuchs,[1386] der eine ganze Reihe organischer Präparate mit wenigen Milligrammen Ausgangssubstanz im Schmelzpunktröhrchen dargestellt, bzw. gereinigt hat. Ein Wechsel des Gefäßes wird dabei vermieden, um möglichst wenig Substanz zu verlieren. A. Fuchs beschreibt unter anderem das Umkristallisieren aus heißen Lösungen, Kristallisieren durch Verdunsten des Lösungsmittels, das Entfärben mit Tierkohle, das Filtrieren heißer Lösungen, Fällungen, Umsetzungen, das Waschen und Trocknen, das Sublimieren, auch eine Zinkstaubdestillation. Dabei werden alle jeweils erforderlichen Operationen in einer und derselben Kapillare durchgeführt. Die Methodik ist derart einfach und bequem, daß bei einigem Geschick sie jeder nach kurzer Einübung beherrschen dürfte. Bei günstigen Löslichkeitsverhältnissen ist man leicht imstande, 2 bis 3 mg einer Substanz bis zu zehnmal umzukristallisieren, wobei nach jedem Umkristallisieren der Schmelzpunkt bestimmt werden kann. Zur Durchführung von Benzoylierungen im ausgezogenen Röhrchen hat E. Reichel[1387] auf Anraten F. Emichs einen Schüttelaufsatz zur Handzentrifuge konstruiert, mittels dessen ein Emulgieren von Flüssigkeiten in Kapillaren leicht gelingt, während die gewöhnlichen Schüttelvorrichtungen in diesem Falle wegen der starken Adhäsion an den Wänden der engen Röhrchen versagen. — Ueber einen

[1382] Vorgeführt am 7. Oktober 1924 in der Sitzg. d. chem. Sekt. d. naturw. Vereins Steiermk.

[1383] Von der staatl. preuß. Porzellanmanufaktur in Berlin.

[1384] F. Emich, aorg. A. M., 2. Bd., 2. Hälfte, S. 858.

[1385] Prakt. 35 und 138.

[1386] Monatshefte Chem. 43, 129 (1922); Prakt. 30, 143, 145, 146.

[1387] Beschrieben aorg. A. M., 2. Bd., 2. Hälfte, S. 846.

energisch wirkenden mechanischen Rührer für Umsetzungen im Mikrobecher sehe man eine Arbeit des Referenten nach;[1388] der Rührer wird aus einem etwa 1 mm starken Glasfaden entsprechend geformt und läuft in Flüssigkeiten von der Viskosität des Wassers mit einer Geschwindigkeit bis zu 1600 Touren pro Minute. — Die für Mikro-Carius-Bestimmungen beschriebenen Schießöfen sind natürlich auch für präparative Versuche gut zu verwenden. Ueber einen Mikro-Schießofen, der gestattet, während des Erhitzens zu schütteln, sehe man F. Emich.[1389] — Bezüglich einer Anwendung präparativer Mikromethodik sei z. B. auf die Arbeit von Ylner[1390] verwiesen.

Zum Schluß: Nach Durchblättern des vorliegenden Berichtes wird wohl jedermann zugeben, daß eine kritische Sichtung des Stoffes nur kapitelweise, auf Grund mühsamer, exaktester experimenteller Arbeit erfolgen könnte. Ich war daher in erster Linie bestrebt, einen Ueberblick über die in den Berichtsjahren veröffentlichten Arbeiten zu geben. Da es aber bei dem Umfang der Materie nicht ausgeschlossen erscheint, daß mir Irrtümer unterlaufen, einzelne wichtige Publikationen entgangen sind, so erlaube ich mir, die betreffenden Autoren zu bitten, mir diesbezügliche Hinweise zugehen zu lassen, damit ich etwaige Versehen bei anderer Gelegenheit richtigstellen kann. Selbstredend konnte in Kapiteln, die Grenzgebiete der Mikrochemie vertreten, irgend eine Vollständigkeit nicht angestrebt werden.

Graz, im April 1925

[1388] Ztschr. anal. Chem. 64, 417 (1924).
[1389] Biol. A. M., Abt. 1, T. 3, S. 111.
[1390] Vgl. unter „Alkaloide" im quantitativen Teil.

Berichtigungen:

In Jahrgang III:

Seite

133, dritte Zeile von unten, soll es lauten: „. . . Uebergewicht von 1 mg (ähnlich wie die Mikrowagen) . . ."
134, Anmerkung 121: Die zweite Zeile der Anmerkung ist zu streichen!
139, letztes Wort des ersten Absatzes, soll es lauten: „. . . Stalagmometer."
143, sechste Zeile von unten, soll es lauten: „. . . Substanz . . ."
146, zehnte Zeile von oben, soll es lauten: „. . . reagierende Massen . . ."
149, sechste Zeile der Anmerkung 242, soll es lauten: „. . . Objektivierung der Helligkeitsvergleichung . . ."

In Jahrgang IV:

Seite

35, die zweite und dritte Zeile der Anmerkung 420 gehört zum Text an den Schluß des Absatzes „Titan"; die zweite Zeile der Anmerkung 422 gehört zum Text an den Schluß des Absatzes Gallium".
59, dritte Zeile der Anmerkung 618, soll es lauten: „. . . Scritti . . ."
69, dritte Zeile von unten, soll es lauten: „. . . insbesonders . . ."
76, Mitte des Textes, soll es lauten: „. . . Opiumalkaloide . . ."
79, die zweite Zeile der Anmerkung 780 gehört in den Text zum Schlusse des ersten Absatzes.
82, achte Zeile von unten, soll es lauten: „in entgegengesetzter Richtung . . ."
87, vorletzter Absatz mit kleinem Druck, soll es lauten: „. . . Serumpräcipitin-Reaktion . . ."
88, Anmerkung 829, soll es lauten: „. . . . Vgl. Allgemeiner Teil, Bd. 3, S. 129 und 132; . . ."
90, achte bis dritte Zeile von unten, soll es lauten: „Im übrigen benutze ich für Mikrobecher und größere Zentrifugierröhrchen auf das Wasserbad aufzusetzende, entsprechend geformte Glasrohre, in welche die Gefäße eingesetzt werden.[844] Man ist derart in der Lage, während des Erhitzens die Vorgänge beobachten zu können."
90, letzte Zeile des Textes: Der Hinweis auf die Figur 3 ist zu streichen.
90, Anmerkung 842, soll es lauten: „. . . S. 26 . . ."
94, zweite Zeile von oben, soll es lauten: „. . . Saugflasche führt (Fig. 3). Soll . . ."
113, siebente Zeile von oben, soll es lauten: „Filtrats die . . ." statt „des Filtrats die . . ."
205, zehnte Zeile von oben, soll es heißen: „Rusznyák".
206, Mitte des Textes fehlt der Pfeil in der Gleichung.
207, zweite Zeile der Anmerkung 1066 gehört als siebente Zeile von oben in den Text.
207, in der Anmerkung 1070 muß es lauten: „. . . E. C. Kendall, Chem. Zentralbl. 1912, II, 953; . . . F. C. Kelly und A. D. Husband . . ."

Bücherschau.

F. Emich. Lehrbuch der Mikrochemie. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. Verlag J. F. Bergmann, 1926, München.

Die von allen Fachgenossen sehnsüchtig erwartete neue Auflage des schon seit fünf Jahren vergriffenen Lehrbuches der Mikrochemie liegt nun vor und hat naturgemäß, bedingt durch die rapide Entwicklung der Mikrochemie in den letzten Jahren, eine völlige Umarbeitung erfahren. Das Buch gibt ein klares Bild über den heutigen Stand der Mikrochemie und wird dadurch dem Lernenden zum notwendigen Behelf, um die wichtigsten Methoden kennenzulernen und sich dieselben anzueignen. Besonders wertvoll für alle jene, welche weiter am Ausbau der Mikrochemie mitwirken wollen, sind die mit großem Geschick angegebenen zahlreichen Literaturhinweise.

Das Buch bringt im ersten Abschnitt, welcher der allgemeinen Mikrochemie gewidmet ist und in einen qualitativen, einen quantitativen Teil und präparativen Teil gegliedert ist, eine Beschreibung der verschiedenen chemischen und physikalischen Methoden samt den dabei verwendeten Apparaten und Behelfen, wobei die langjährige Erfahrung des Autors auf mikrochemischem Gebiet und dessen starke Persönlichkeit naturgemäß eine kritische Auswahl bedingen. Im Abschnitte, der die quantitative Filtration von Niederschlägen behandelt, ist diese Auswahl beschränkt auf die vom Autor selbst erdachte Methode „des Arbeitens mit dem Saugstäbchen" und auf ein in seinem Institut ausgearbeitetes Verfahren von J. Donau, dem heute, da es der Nernst-Wage angepaßt war, nur mehr historisches Interesse zukommt.

Die von F. Pregl angegebene automatische Filtration mit Hilfe des Filterröhrchens, sowie der Mikro-Neubauer-Tiegel mit der von O. Wintersteiner empfohlenen automatischen Ueberführung des Niederschlages sind nicht beschrieben. Diese fehlenden Methoden sind überaus exakt und liefern selbst in Händen von ungeübten Anfängern brauchbare Werte, so daß eine ausführliche Beschreibung unbedingt notwendig gewesen wäre. Der bloße Hinweis mit einigen Worten und die Literaturangabe kann in diesem Fall um so weniger gelten, als der historischen Methode nach J. Donau neun Seiten gewidmet sind.

Die alphabetische Anordnung der Elemente in der Tabelle der qualitativen Mikroreaktionen hält Referent nicht sehr glücklich, da kein Chemiker zum Beispiel Antimon unter A, sondern immer zuerst in einer Tabelle Sb suchen wird. Die zweckmäßigste Einteilung wäre allerdings nach Gruppen des periodischen Systems. Die quantitative organische Mikroanalyse ist mit Recht nur dem Prinzipe nach erwähnt, da ja zu deren Erlernung das bekannte Lehrbuch von F. Pregl unerläßlich ist.

Im zweiten Abschnitte, der für die spezielle Mikrochemie bestimmt ist, werden spezielle Reaktionen in einem anorganischen und einem organischen Teil angeführt und auch quantitative Bestimmungen besprochen.

Da die Mikrochemie heute als notwendiges Rüstzeug der Forschungstätigkeit in den verschiedensten Wissenszweigen anerkannt ist, wird das vorliegende Buch in keiner Bibliothek fehlen dürfen. Dem Verlag gebührt für die tadellose Ausstattung des Buches volle Anerkennung.

R. Strebinger.

Die **„Chemiker-Zeitung"** in Cöthen, Anhalt, das Hauptblatt der deutschen chemischen Industrie, beschließt Ende d. J. ihren 50. Jahrgang. Aus diesem Anlaß hat sie eine inhaltsreiche Festnummer herausgegeben, in der die bekanntesten Chemiker des In- und Auslandes in kurzen Geleitworten oder längeren Aufsätzen über die Aufgaben der Chemie in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft und über die Verdienste und Erfolge der „Chemiker-Zeitung" berichten. Den Schluß der Aufsätze bildet eine kurze Schilderung der „Geschichte der Chemiker-Zeitung" aus der Feder ihres langjährigen Chefredakteurs Professor Dr. W. Roth, Cöthen. Danach hat die „Chemiker-Zeitung", Ende 1876 von dem noch jetzt in Cöthen im Ruhestande lebenden Professor Dr. G. Krause gegründet, von Anfang an das Ziel verfolgt, nicht ein Fachblatt wie die übrigen wissenschaftlichen oder technischen Fachzeitschriften zu sein, sondern eine unabhängige Zeitung in dem Sinne, möglichst schnell und zuverlässig über alle Vorgänge auf dem Gebiete der Chemie ihre Leser zu unterrichten. Nachdem die „Chemiker-Zeitung" anfangs 1906 in den Besitz ihres jetzigen Verlegers, des Verlagsbuchhändlers Otto v. Halem übergegangen ist, hat sie sich mehr und mehr zu dem führenden Blatte der chemischen Praxis entwickelt, das, weit verbreitet im In- und Ausland, alle Zweige der chemischen Industrie und des Chemikalienhandels umfaßt und auch als erstklassiges Anzeigenorgan in allen einschlägigen Betrieben unentbehrlich geworden ist.

J. V. Hofmann. Grundzüge der Körperlehre, einer Wissenschaft über die innere Beschaffenheit der (irdischen) Körper und die Vorgänge in derselben als Ursachen aller Erscheinungen der Außenwelt. Posthum herausgegeben von seinen Söhnen. Verlag E. Pahl, Dresden.

Das Dokument eines im Jahre 1900 verstorbenen, bisher unbekannt gebliebenen Privatgelehrten, ein wertvoller Beitrag zur Geschichte der Naturwissenschaften. Hofmann weist darin nach, daß Körper und Stoff (Materie) verschiedene Begriffe sind, daß der Raum eines Körpers nicht nur von Stoff ausgefüllt wird, sondern von Stoff- oder Masseteilchen (die er schon damals „Atome" nannte), die umgeben sind von leeren Zwischenräumen, in denen sich die Atome bewegen. Er führt alle Kräfte dabei auf eine einzige, auf die sogenannte Schwer- oder Anziehungskraft (nach Newton) zurück und will der Naturforschung eine neue Richtung und neue Ziele geben. Sehr interessant ist der Abschnitt, in welchem sich J. V. Hofmann mit dem bekannten Spektralanalytiker Kirchhoff auseinandersetzt, welchen er beschuldigt, sich widerrechtlich des Verfassers Lehre angeeignet zu haben. Um nun den verstorbenen Vater in der Gelehrtenwelt als eigentlichen Erdenker der

Atomlehre usw. bekannt zu machen und das Andenken ihres Vaters zu ehren, haben die drei Söhne zu seinem hundertsten Geburtstag einige vorgefundene Manuskripte zu Vorträgen über die äußerst beachtenswerten Ideen des Verstorbenen, sowie eine Polemik gegen Kirchhoff drucken lassen. R. S.

Chemiker-Kalender 1927. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeuten, Hüttenmänner usw. Begründet von Dr. Rudolf Biedermann, fortgeführt von Prof. Dr. W. A. Roth, herausgegeben von Prof. Dr. I. Koppel. In drei Bänden. 48. Jahrgang. Nachdem der langjährige Herausgeber und Reformator des Chemiker-Kalenders W. A. Roth im Vorjahre die Redaktion wegen anderweitiger Tätigkeit zurückgelegt hatte, hat mit dem Jahre 1927 Prof. I. Koppel, Berlin-Pankow, die Herausgabe übernommen. Der neue Herausgeber will den Kalender immer mehr den Bedürfnissen des in der Praxis tätigen Chemikers anpassen und dementsprechend ausgestalten. Auch im heurigen Jahr erscheint der Kalender wieder in drei Bänden (I. Taschenbuch, II. Tabellen, III. Theoretischer Teil). Neu aufgenommen wurden die „Emissionsspektralanalyse und Fluoreszenzanalyse" und ein Abschnitt, in welchem „Wirtschaft und Statistik" behandelt wird, außerdem wurden verschiedene Ergänzungen und Ueberarbeitungen vorgenommen. Der Chemiker-Kalender hat sich als Nachschlagewerk des Praktikers eine feste Position geschaffen und ist dadurch allgemein bekannt, so daß es nicht nötig erscheint, näher den übrigen Inhalt zu besprechen. Sr.

Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21. — Eigentümer, Herausgeber und verantw. Redakteur: Ing. Jacob Hellmann, Wien, XIX. Eroicagasse 19. — Buchdruckerei und Zeitungsverlag G. Davis & Co., Wien, IX. Pramergasse 28.